Über die

indifferenten Kohlenwasserstoffe des Anthracenöles.

DIPLOM-INGENIEUR
EUGEN LEHMANN.

Über die

indifferenten Kohlenwasserstoffe des Anthracenöles.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD. TECHN. HAT. BIBL.

Vorgelegt von
Eugen Lehmann
Diplom-Ingenieur
aus **Alsenborn** (Rheinpfalz).

Prof. Dr. Gustav Schultz. **Prof. Dr. Andreas Lipp.**

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juli 1911.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1911.

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0082

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. G. Schultz für seine wertvollen Ratschläge und seine tätige Anteilnahme meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Unter allen Stoffen, die in den verschiedenen Zweigen der chemischen Grossindustrie erhalten werden, ist keiner, der so vielfache Anwendnng findet, als der Steinkohlenteer. Auch ist von allen chemischen Produkten, auch von allen ähnlichen Erzeugnissen der trockenen Destillation keines so gründlich und in so verschiedenen Richtungen untersucht als der Teer der Steinkohle.

Die Gründe hiezu liegen einerseits in der Verwertung und Nutzbarmachung der darin enthaltenen technisch wichtigen und wertvollen Bestandteile und andererseits in dem Bestreben der Chemiker, die in diesem Destillationsprodukt der Steinkohle vorkommenden überaus interessanten Körper der wissenschaftlichen Welt zugänglich zu machen.

Der Teer der Steinkohle wird bis jetzt nirgends wie andere Produkte der trockenen Destillation, wie der Teer aus Schweelkohle und bituminösen Schiefern, um seiner selbst willen und absichtlich als Hauptprodukt dargestellt, welchem die übrigen Produkte untergeordnet wären, vielmehr ist er stets ein Nebenprodukt der Leuchtgasbereitung und der Koksfabrikation. Bei der Darstellung von Leuchtgas ist der Teer, ebenso wie das Ammoniakwasser, ein der Natur der Sache nach unvermeidliches Nebenprodukt; denn um das Leuchtgas zu reinigen, ist es eben durchaus notwendig, die mit dem Gase aus den Retortenöfen entweichenden Teer- und Ammoniakdämpfe zu kondensieren.

Während nun die bei der Leuchtgasbereitung zurückbleibenden Koks als geschätztes Heizmaterial und auch das

gewonnene Ammoniakwasser als Ausgangsmaterial für Ammoniumsulfat und Ammoniak von jeher Nebenprodukte von bedeutendem Werte repräsentierten, die die Rentabilität der Gasfabriken sehr beeinflussten, sah man lange Jahre hindurch in dem Teer ein sehr lästiges Nebenprodukt, das nicht nur nichts einbrachte, sondern dessen Beseitigung überhaupt oft mit erheblichen Unannehmlichkeiten und Kosten verknüpft war, sodass an vielen Orten die Einführung der Gasbeleuchtung in Frage gestellt oder wenigstens die Ausbreitung dieser segensreichen Erfindung lange Jahre nach ihrem Bestehen verhindert wurde.

Dem Übelstande wurde einigermassen abgeholfen, als man den rohen Steinkohlenteer zur Herstellung von Dachpappe und an Stelle des teuren Harzes als Ausgangsmaterial zur Russbereitung benützte. Diese Verwendungsarten scheinen aber keinen grossen Umfang angenommen zu haben, und auch die Erfindung von Accum und Brönner, die den Teer zur Gewinnung von Firnissen und Fleckenwasser destillierten, konnten ihm keine Marktlage schaffen, sodass der Steinkohlenteer nach einigen Jahrzehnten den Gasfabriken kaum etwas anderes war als eine Belästigung.

Die erste erhebliche Verwendung bekam der Steinkohlenteer durch die Erfindung Bethells, der durch Konservierung von Bauholz und namentlich von Eisenbahnschwellen durch Imprägnierung mit den schweren durch Destillation des Teeres gewonnenen Oelen dem Teer eine grössere Nachfrage verschaffte, und hiermit die Destillation des Teers als industrielle Operation überhaupt begründete.

Diese Destillation erhielt jedoch einen plötzlichen Aufschwung mit der Entdeckung der ersten Anilinfarben durch Perkin und Verguin, zu deren Darstellung grössere Mengen Benzol und Toluol nötig waren und deren Fabrikation bald in grösstem Umfange betrieben wurde. Seit der Entdeckung des künstlichen Alizarins durch Graebe und Liebermann verarbeitet man auch die hochsiedenden Anteile des Steinkohlenteers, um daraus die Muttersubstanz des Alizarins, das Anthracen, zu gewinnen.

Das früher so lästige und von der Industrie so viel verschmähte Nebenprodukt der Leuchtgasfabrikation war mit einem Male eines der begehrtesten Handelsartikel geworden. Heute, nachdem der Steinkohlenteer und auch das Ammoniakwasser der Kohlendestillation die Ausgangspunkte einer Anzahl von chemischen Industrien der enormsten Bedeutung geworden sind, mag vielleicht die Zeit nicht ferne liegen, da beide Produkte Hauptziel und das Leuchtgas Nebenprodukt der trockenen Destillation werden.

Der grossen Bedeutung und vielfachen technischen Verwendung des Steinkohlenteers in den letzten Jahrzehnten entspricht auch dessen gründliche Untersuchung während dieser Zeit. Bis heute ist das wissenschaftliche Interesse für den Steinkohlenteer ein sehr reges geblieben, und den Chemikern ist es bis jetzt gelungen, von den zahlreichen, wohl in einer Anzahl von etlichen Hundert darin vorkommenden Körpern ungefähr einhundert zu isolieren und 150 mit ziemlicher Bestimmtheit zu vermuten.[1])

Sehr begreiflich ist es, dass sich von jeher die Untersuchung des Teers hauptsächlich auf die Anteile erstreckte, welche die technisch wichtigen Körper Benzol, Phenol und Homologen, Naphtalin und Anthracen enthielten und so kam es, dass andere weniger wertvolle Anteile gar keine oder nur geringe Berücksichtigung fanden, sodass z. B. von den indifferenten Oelen, die zwischen den naphtalin- und anthracenhaltigen Destillaten auftreten, also den flüssigen indifferenten Bestandteilen des Anthracenöles bis jetzt so viel wie nichts bekannt ist. So bedeutend auch die Menge der um 300° und darüber siedenden flüssigen Anteile ist, so fehlt uns hierüber doch jegliche Kenntnis.

Von den bis jetzt im Anthracenöl in ziemlich grosser Anzahl bekannten neutralen zum Teil gut untersuchten Körpern sind alle mit Ausnahme des α- (und β-) Methylnaphtalins und des β-Dimethylnaphtalins feste Körper, die sich teils daraus kristallinisch ausscheiden, teils darin gelöst

---

[1]) Vortrag von Dr. Weger, Zeitschrift für angewandte Chemie, Jahrgang 1909 S. 338.

sind. Sie sind im Wesentlichen folgende: Naphtalin, Diphenyl, Acenaphten, Fluoren, Anthracen, Methylanthracen, Phenanthren, Fluoranthen, Pyren, Chrysen, Chrysogen, Reten, Picen, Benzerythren, Diphenylenoxyd, Carbazol und Phenylnaphtylcarbazol. Diese sämtlich festen, zum Teil sogar sehr hoch schmelzenden Körper machen jedoch den geringeren Teil des Anthracenöles aus. Der bei weitem bedeutendere flüssige Teil ist ein noch fast völlig unentwirrtes Gemisch der verschiedensten chemischen Verbindungen, von denen die einzig bekannten die obenerwähnten von Reingruber[1]) und Emmert[2]) isolierten α- und β-Methylnaphtaline und das Dimethylnaphtalin sind.

Nach E. Kayser[3]) sind die flüssigen Bestandteile bis 250° vorwiegend α-Methylnaphtalin, in dem β-Methylnaphtalin gelöst ist. Den Hauptbestandteil der Flüssigkeiten über 250° soll das β-Dimethylnaphtalin bilden. Das Vorkommen grösserer Mengen eines dritten flüssigen Kohlenwasserstoffs hält er für unwahrscheinlich, vielmehr nimmt er an, dass der flüssige Bestandteil selbst der höchsten Fraktionen ebenfalls β-Dimethylnaphtalin ist.

Kayser hat sich bei seiner Arbeit mit Fraktionen bis zu 290° beschäftigt. In diesen Fraktionen sind, wie Kayser angibt, als flüssige Hauptbestandteile unzweifelhaft die obengenannten methylierten Naphtaline anzunehmen. Diese haben die Eigenschaft, dass sie Pikrinsäuredoppelverbindungen liefern. Die von Kayser behandelten Fraktionen waren nun fast ganz bis auf einen kleinen Rest pikrierbar.[4]) Anders ist dies bei den über 300° siedenden Anteilen. Wie aus den Tabellen III, V, VII, und IX vorliegender Arbeit

[1]) Ann. 206, S. 367.

[2]) Ann. 211, S. 365.

[3]) Dissertation, München 1909.

[4]) So blieben von einer Fraktion 90—110 Grad (Minderdruckstemperatur) von 150 gr bei der Pikrierung nur 7 gr nicht pikrierbaren Öles zurück (Dissertation S. 26 und 28), ein Beweis dafür, daß die genannte Fraktion zum größtem Teil methylierte und nicht andere, z. B. hydrierte Naphtaline, enthält. (Letztere zeigen die Eigenschaft der Pikratbildung nicht.)

zu ersehen ist, enthalten diese hochsiedenden Fraktionen ungefähr zur Hälfte nichtpikrierbare flüssige Körper, die natürlich keine methylierten Verbindungen sein können. Die andere Hälfte der pikratbildenden Verbindungen besteht aus festen Körpern. Die Vermutungen, dass auch die höchstsiedenden Anteile aus Dimethylnaphtalin bestehen, dürften demnach nicht zu Recht bestehen. Im übrigen ist es überhaupt unwahrscheinlich, dass sich in den höchstsiedenden Fraktionen noch das bei 265° siedende β-Dimethylnaphtalin vorfinden soll, das dazu noch eine so bedeutende Menge ausmachen soll.

Wie schon erwähnt, liegt der Grund für die geringe Kenntnis dieser hochsiedenden Oele einerseits darin, dass sie keine für die Technik wichtigen Körper lieferten, die die Veranlassung zu einer intensiveren wissenschaftlichen Berücksichtigung gegeben hätten, andererseits aber auch in den ausserordentlich grossen Schwierigkeiten, die sich beim Studium solcher indifferenter Körper geltend machen. Während Phenole und Basen sich wenigstens durch Gruppenreaktionen von einander trennen lassen, besitzen die indifferenten Körper zu verdünnter Säure und Lauge gar keine Affinität. Die Methoden, nach welchen man im allgemeinen die Trennung und Isolierung indifferenter Körper des Teers ausführt, sind fraktionierte Destillation eventuell unter Anwendung des Vakuums oder Übertreiben mittels Wasserdampf, ferner Sulfurieren und Umkristallisieren der Sulfosäuren oder deren Salze, Spalten der Sulfosäuren, Pikrinsäurefällungen und Spalten der Pikrate, Kalischmelzen, Kristallisieren eventl. unter Benützung von Kältemischungen, Schleudern, Nutschen, Filtrieren und Pressen in hydraulischen Kalt- und Warmpressen.

Von diesen Methoden scheiden zur Untersuchung der neutralen hochsiedenden Öle des Teers die meisten aus, sodass zum Studium der letzteren nur mehr wenige Wege offen stehen. Abgesehen von der Kristallisation, die bei genannten Ölen nicht in Frage kommt, ist die gebräuchlichste Art der Isolierung, die fraktonierte Destillation, bei

diesen hochsiedenden Körpern durchaus unzulänglich, umsomehr, als bei den hohen Temperaturen des Siedepunktes häufig schon Zersetzungen eintreten. Durch die Eigenschaft der Öle, keine Pikrinsäuredoppelverbindungen zu geben,[1]) ist auch die Methode der Pikratbildung unbrauchbar. Die noch übrigen Hilfsmittel die dem Studium genannter Öle zu Gebote stehen, sind nur wenige, sodass die Schwierigkeiten, bei der Identifizierung dieser Körper leicht zu erkennen sind.

Auf Grund ihrer Arbeiten über die Hydrüre, d. s. die Wasserstoffadditionsprodukte der höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe und der in gewissen Hinsichten bestehenden Ähnlichkeiten dieser Hydrüre mit gewissen hochsiedenden Anteilen des Steinkohlenteers halten es Liebermann und Spiegel[2]) nicht für unwahrscheinlich, dass derartig wasserstoffreiche Verbindungen in den hochsiedenden flüssigen Fraktionen des Teers eine Rolle spielen mögen. Mit Bezug hierauf erinnern sie daran, dass ein um 300° siedendes öliges Destillat beim Überleiten über glühende Kohlen[3]) recht gute Ausbeute an Benzol, Naphtalin, Anthracen und ähnliche Steinkohlenteerkohlenwasserstoffen ergab.

Die Übereinstimmung der physikalischen Eigenschaften, so des Siedepunktes und Schmelzpunktes, wie auch der chemischen Zusammensetzung des Öles mit denjenigen gewisser Hydroverbindungen machen freilich die Vermutungen Liebermanns sehr wahrscheinlich. Allein ein Beweis für das Vorhandensein solcher Verbindungen in genannten Fraktionen des Teers ist damit keineswegs geliefert, auch nicht mit dem Verhalten des Öles beim Leiten durch glühende Röhren, wobei Liebermann die sich vollziehende Bildung von Anthracen und Chrysen etc. mit dem von ihm beobachteten[4]) unter den gleichen Bedingungen stattfindenden

[1]) Diese wichtige Beobachtung wurde bei vorliegender Arbeit gemacht (siehe den experimentellen Teil).

[2]) Ber. 22, S. 781 und S. 137.

[3]) Ber. 11, S. 723.

[4]) Beispiel: Anthracendi- und hexahydrür (Annalen Suppl. 7, S. 265 und 272.) Vergl. auch Ber. 21, S. 2511.

Zerfall gewisser Hydrüre in Wasserstoff und die entsprechenden wasserstoffärmeren aromatischen Kohlenwasserstoffe vergleicht. Bei der hohen Temperatur der glühenden Röhren wird man nicht mit Bestimmtheit behaupten können, ob die durch die Destillation erhaltenen Körper durch blosse Wasserstoffabspaltung aus wasserstoffreicheren Verbindungen entstanden sind. Es wird nicht leicht sein zu entscheiden, ob die bei der Destillation erhaltenen Produkte wirklich Derivate der im Ausgangsmaterial erhaltenen Körper sind, oder erst sekundär durch Zersetzung der Substanz und darauffolgende pyrogene Kondensation und Polymerisation der Spaltungsprodukte entstanden sind.[1]) Ein Beispiel für diese Zersetzung von Hydroverbindungen und darauffolgenden Aufbau in andere Körper ist die Umwandlung des Phenanthrenperhydrürs in Anthracen bei hoher Temperatur.[2]) Hier muss wohl angenommen werden, dass bei der Destillation, wobei ein grosser Teil der Substanz überhaupt Zerstörung erleidet, Spaltungsprodukte des Phenanthrenhydrürs z. B. Dibenzyl, auftreten, die sich ihrerseits wieder zu Anthracen zusammenlagern. Ebenso werden Chrysenperhydrür[3]) und andere bei hoher Temperatur nicht so einfach unter Wasserstoffabspaltung zerlegt, sondern erleiden meistens die weitgehendsten Zersetzungen unter Bildung der verschiedenartigsten Körper.

Das Verhalten der hochsiedenden Teeröle beim Leiten ihrer Dämpfe durch glühende Röhren kann also keineswegs ein Beweis sein für das Vorhandensein von Hydroverbindungen, so wahrscheinlich auch ihre Existenz durch die physikalischen Eigenschaften dieser Öle erscheint.

Mehr Berechtigung findet indessen die Annahme von Hydrüren im Anthracenöl, wenn man das Vorkommen anderer schon darin bekannter, niedriger, siedender Hydrüre

---

[1]) Die Kohlenwasserstoffe Anthracen, Phenanthren, und Chrysen treten übrigens immer da auf, wo organische Substanzen hohen Temperaturen ausgesetzt werden.

[2]) Ber. 22 S. 780.

[3]) Ber. 22 S. 137.

und zugleich die gemeinsame Bildungsweise sämtlicher Hydroverbindungen bei der Steinkohlendestillation, berücksichtigt. Was die Bildung solcher Wasserstoffadditionsprodukte betrifft, so darf man sich dieselben nicht schon in sekundärer Reaktion bei der Destillation der Steinkohle durch Zerfall der Kohle und nachherige pyrogene Polymerisation der Spaltungsprodukte, wie sie nach den verschiedenen Theorien zu verstehen ist, entstanden denken, sondern erst in tertiärer Weise durch Anlagerung abgespaltenen Wasserstoffs an bereits fertig gebildete aromatische Individuen.

Wenn also die Entstehung der Hydrokörper in der reduzierenden Wirkung des bei der Steinkohlendestillation in gewaltigen Mengen auftretenden freien Wasserstoffs ihre Ursache hat, so ist doch auch die Möglichkeit sehr gross, dass ebenso wie die niedrigeren auch die höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe durch die Reduktionswirkung des Wasserstoffs in die entsprechenden Hydrüre übergeführt werden, und demnach solche in den hochsiedenden Anteilen des Steinkohlenteers auftreten.

Von den obenerwähnten bekannten Hydrüren, die im Steinkohlenteer mit Bestimmtheit nachgewiesen sind, sind zu nennen: Naphtalindihydrür, von Berthelot entdeckt, stellt eine wenig bewegliche Flüssigkeit von starkem, unangenehmen Geruch, vom Schmelzpunkt 15,5° und Siedepunkt 210° dar. Ferner die von Kraemer und Spilker[1]) im Teer aufgefundenen und daraus abgeschiedenen drei Körper: Tetrahydronaphtalin, Hydrinden und Hydroacridin. Naphtalintetrahydrür ist ein farbloses Öl, das durch den Luftsauerstoff schon nach wenigen Stunden tiefgelb gefärbt wird. Infolge des aliphatischen Charakters des einen hydrürten Ringes zeigt der Körper die Eigenschaften eines Benzolabkömmlings mit gesättigter Seitenkette. Seine sonstigen Eigenschaften ähneln denen des Dihydrürs. Hydrinden ist ein gegen Schwefelsäure beständiges Öl. Es bildet mit den obengenannten Naphtalinhydrüren Bestandteile des Mittelöles und Schweröles. Acridinhydrür entsteht syntetisch

[1]) Ber. 29 S. 561.

durch Reduktion von Acridin mittels Natriumamalgam in alkoholischer Lösung unter Sprengung der Diagonalbindung im mittleren Pyridinring. Es schmilzt bei 169° und hat keine basischen Eigenschaften mehr, und ist ein fester Bestandteil des Anthracenöles. Auf Grund verschiedener Reaktionen und hauptsächlich der beobachteten Eigenschaft der hochsiedenden Öle, nicht pikrierbar zu sein, ist nun mit vorliegender Arbeit der Beweis erbracht, dass Hydroverbindungen in diesen Ölen auftreten, ja dass letztere fast ausschliesslich aus solchen bestehen. So gesellen sich zu den obengenannten bis jetzt im Teer bekannten Hydrüren noch die mit dieser Arbeit nachgewiesenen verschiedenen Hydrüre des Anthracens und Phenantrens. Der Nachweis dieser letzteren macht auch die Gegenwart von Hydrüren anderer hochsiedender Steinkohlenteerkohlenwasserstoffe wahrscheinlich, obwohl deren Nachweis nicht gelungen ist.

Es sei daher im Folgenden ein kurzer Überblick über die Hydrüre der höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe gegeben. Dabei sollen die partiell hydrierten Kohlenwasserstoffe zuerst behandelt werden, denen im Zusammenhang die Per- und Polyhydrüre folgen, die ihrer Indifferenz und überhaupt ihres ähnlichen chemischen Charakters wegen zu einer Gruppe zusammengefasst werden können.

Die hier angeführten niedrig hydrierten Körper (bis zu vier additionellen Wasserstoffatomen) lassen sich alle nach der von Bamberger und Lodter[1]) gefundenen Natriumalkoholmethode (Einwirkung von Natrium auf die amylalkoholische Lösung der betreffenden Kohlenwasserstoffe) darstellen; die übrigen nur durch Reduktion der Kohlenwasserstoffe mittels Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Druckrohr.

Bei der Reduktion des Anthracens nach letztgenannter Methode entstehen je nach den angewandten Mengen der Reduktionsmischung und der Temperatur Di-, Hexa-, Deka-, Dodeka- oder Perhydroanthracen.

---

[1]) Ber. 20 S. 3073.

Anthracendihydrür[1]) $C_{14}H_{12}$ kristallisiert in farblosen, dem Naphtalin ähnlichen Tafeln. Auffallend ist der durch die zwei additionellen Wasserstoffatome bewirkte Unterschied in den Eigenschaften des Dihydrürs und des Anthracens. Durch eine glühende Röhre geleitet wird es glatt in Anthracen und Wasserstoff gespalten. Mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100° erhitzt, wird das Dihydrür unter SO_2-Entwicklung zu Anthracen oxydiert. Bei Einwirkung von Brom entsteht Dibromanthracen. Chromsäure führt es in Anthrachinon über. In Alkohol, Aether, und Benzol ist es leicht löslich; mit IH wird es übergeführt in Anthracenhexahydrür[2]) $C_{14}H_{16}$. Es zeigt in seinen physikalischen Eigenschaften die grösste Ähnlichkeit mit dem Dihydrür. Aus Alkohol bildet es schön krystallisierende Blättchen, durch glühende Röhren geleitet, zerfällt es wie das Dihydrür.

Anthracendekahydrür[3]) $C_{14}H_{20}$ bildet schöne durchsichtige Krystalle vom Schmelzpunkt 52°. Siedepunkt 280—285°.

Anthracendodekahydrür[3]) $C_{14}H_{22}$ bildet ein viskoses Öl.

Phenanthrentetrahydrür[4]) $C_{14}H_{14}$, ein wasserhelles farbloses Öl von eigentümlichem Geruch. Mit Chromsäure oxydiert, liefert es Phenanthrenchinon. In Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und warmem Alkohol leicht löslich.

Phenanthrenoktohydrür[5]) $C_{14}H_{18}$ entsteht neben dem vorigen als farbloses, viskoses Öl.

Fluorenoktohydrür $C_{13}H_{18}$ bildet ein Öl vom Siedepunkt 272—275°.

Fluorendekahydrür $C_{13}H_{20}$, ein Öl von schwach violetter Fluoreszens, das erst bei 73° zu einer weissen Krystallmasse erstarrt.

Acenaphtendihydrür $C_{12}H_{12}$ ist ein bei 260° siedendes Öl.

[1]) Ann. Suppl. 7 S. 265, Ann. 212 S. 5; Ber. 20 S. 3076.
[2]) Ann. Suppl. 7 S. 272; Ann. 212 S. 25.
[3]) Ber. 21 S. 2511.
[4]) Ann. 167 S. 154; Ber. 20 S. 3076; Ber. 8 S. 1056.
[5]) Ann. 167 S. 155.

Acenaphtentetrahydrür[1]) $C_{12}H_{14}$. Wasserhelles, viskoses Öl von schwach aromatischem Geruch.

Retentetrahydrür[2]) $C_{18}H_{22}$. Wasserhelles, zähflüssiges Öl von schwach weingelber Farbe. In offenen Gefässen erstarrt das Öl alsbald, vermutlich weil der Luftsauerstoff Rückoxydation zu Reten zur Folge hat.

Tetrahydrodiphenyl[1]) $C_{14}H_{14}$ wird synthetisch durch Reduktion von Diphenyl mit Natrium und Amylalkohol dargestellt. Farbloses, zähflüssiges Öl, das den charakteristischen Geruch des Diphenyls noch in schwachem Masse besitzt.

Antracenperhydrür[3]) $C_{14}H_{24}$. Von Lucas dargestellt und untersucht. Es krystallisiert aus Alkohol und Aceton in Blättchen. Gegen Brom in CS_2-Lösung, zeigt es sich sehr widerstandsfähig. Von Chromsäure wird es nicht zu Anthrachinon oxydiert, sondern verbrennt nach Überschreitung eines nicht untersuchten Zwischenproduktes vollständig. Unter anderen Versuchsbedingungen erhielt Lucas einen flüssigen und einen festen Kohlenwasserstoff, die bei der Oxydation auch kein Antrachinon, dagegen beim Überleiten über glühenden Bimstein Anthracen gaben.

Phenanthrenperhydrür[4]) $C_{14}H_{24}$, zähflüssiges Öl, das in der Kältemischung erstarrt und bei -3^0 schmilzt. Von rauchender Schwefelsäure, Salpetersäure und von Brom wird es in der Kälte nicht angegriffen, von Eisessig und Chromsäure schwierig aber ohne Bildung von Phenanthrenchinon. Über Zinkstaub destilliert gibt es neben wenig Phenanthren relativ mehr Anthracen.[5])

---

[1]) Ber. 20, S. 3077.
[2]) Ber. 20, S. 3076.
[3]) Ber. 21, S. 2510.
[4]) Ber. 22, S. 779.
[5]) Da diese Tatsache den Anschein erweckte, als ob das Anthracen aus beigemengten Anthracenverbindngen entstanden sei, so stellten Liebermann und Spiegel einen Versuch an mit ganz reinem Phenanthrenperhydrür (gewonnen durch Reduktion des aus der Phenanthrenchinonbisulfidverbindung erhaltenen reinen Phenanthrenchinons); da auch das so gewonnene Perhydrür bei der Zinkstaubdestillation noch Anthracen ergab, so muß wohl angenommen werden, daß dabei Spaltungsprodukte des Phenanthrenhydrürs auftreten (z. B. Dibenzyl), die sich zu Anthracen zusammenlagern.

Acenaphtenperhydrür[1]) $C_{12}H_{20}$. Farblose, bei 235—236° siedende Flüssigkeit von auffallendem süsslichen Modergeruch.

Fluorenperhydrür[1]) $C_{13}H_{22}$ ist eine der vorigen sehr ähnliche farblose Flüssigkeit.

Bei der Reduktion von Chrysen wurden zwei Hydrüre ($C_{18}H_{28}$ und $C_{18}H_{30}$) erhalten, die sich aufs Engste den Anthracenhydrüren anschliessen.

Chrysenhekkaidekahydrür[2]) $C_{18}H_{28}$ ist ein dickflüssiges, farb- und geruchloses, schwach fluoreszierendes Öl.

Chrysenperhydrür[2]) $C_{18}H_{30}$ krystallisiert in weissen Nadeln. Höchst merkwürdig ist das Verhalten dieser beiden Chrysenhydrüre Reagenzien gegenüber, worin sie gar nicht mehr dem Chrysen ähneln, sondern ungefähr die Indifferenz und den Charakter der Paraffine zeigen. In der Tat sind sie auch ringförmig geschlossene Paraffine. Brom- und Salpetersäure bleiben in der Kälte unwirksam. Chromsäure oxydiert die Körper beim Kochen unter weitgehender Zerstörung und ohne Bildung von Chrysochinon. Konzentrierte Schwefelsäure bildet nur spärlich Sulfosäure. Über glühhendem Bimstein destilliert, geben sie kein Chrysen, dagegen reichliche Mengen dieses Kohlenwasserstoffs bei der Zinkstaubdestillation.

Auffallend könnte es erscheinen, dass in diesem Falle die wasserstoffärmere Verbindung flüssig und die wasserstoffreichere fest ist, während sonst im allgemeinen der Schmelzpunkt mit der weiteren Hydrierung sinkt. Der höhere Schmelzpunkt erklärt sich indessen jedenfalls daraus, dass in dem Perhydrür im Gegensatz zur anderen Hydrierungsstufe die volle Symmetrie des Moleküls hergestellt ist. In gleicher Weise schmilzt das Perhydroanthracen höher als das Dodekahydrür.

Retendodekahydrür[3]) $C_{18}H_{30}$ ist ein bläulich fluoreszierendes farbloses Öl. Über Zinkstaub destilliert gibt

[1]) Ber. 22, S. 781.
[2]) Ber. 22, S. 135.
[3]) Ber. 22 S. 780; Ber. 22 S. 3364.

es in mangelhafter Ausbeute Reten. Mit Brom reagiert die Verbindung heftig unter BrH-Entwicklung. Rauchende Salpetersäure greift die Substanz in der Kälte langsam, Chromsäure beim Sieden stark an ohne Bildung von Retenchinon. Retendodekahydrür wurde auch von Bamberger und Strasser[1]) durch Dehydrierung des Retenperhydrür mittels Jod erhalten. Die Abweichung von den Eigenschaften der Perhydrüre dürfte wohl weniger in den beiden fehlenden Wasserstoffatomen, als in dem Vorhandensein der Isopropyl- und Methylgruppe liegen.

Retenperhydrür[1]) $C_{18}H_{32}$ wurde synthetisch nicht erhalten. Es findet sich gemeinsam mit Reten unter dem Namen Fichtelit in dem Harz der Nadelhölzer. Es bildet glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 36°.

Picenikosihydrür[2]) $C_{22}H_{34}$ wird neben dem Perhydrür bei der Reduktion des Picens als zähflüssiges Öl gewonnen.

Picenperhydrür[2]) $C_{22}H_{36}$ ist das Hauptprodukt bei der Reduktion des Picens. Es bildet weisse Nadeln und schliesst sich in seinem Verhalten ganz den geschilderten Perhydrüren an. Über Zinkstaub destilliert gibt es Picen.

Nach von Bojen[3]) kommen Hydrüre des Picens in den hochsiedenden Ölen des Braunkohlenteers vor, welche beim Erhitzen mit Schwefel oder beim Stehen an der Luft Picen bilden.

---

[1]) Ber. 22 S. 3361.
[2]) Ber. 22. S. 781.
[3]) Chemiker-Zeitung 1889, S. 905.

Tabellarische Zusammenstellung der Hydrüre.

Name	Formel	Schm.-P.	Siede-Punkt
Anthracendihydrür	$C_{14}H_{12}$	108,5°	305°
Anthracenhexahydrür	$C_{14}H_{16}$	63°	290°
Anthracendekahydrür	$C_{14}H_{20}$	52°	280—285°
Anthracendodekahydrür	$C_{14}H_{22}$	flüssig	— — —
Phenanthrentetrahydrür	$C_{14}H_{14}$	0°	300—304°
Phenanthrenoktohydrür	$C_{14}H_{18}$	flüssig	— — —
Fluorenoktohydrür	$C_{13}H_{18}$	»	272—275°
Fluorendekahydrür	$C_{13}H_{20}$	»	255°
Acenaphtendihydrür	$C_{12}H_{12}$	»	260°
Acenaphtentetrahydrür	$C_{12}H_{14}$	»	250°
Retentetrahydrür	$C_{18}H_{22}$	»	280° (50 mm)
Tetrahydrodiphenyl	$C_{12}H_{14}$	»	245° (716 mm)
Anthracenperhydrür	$C_{14}H_{24}$	88°	270°
Phenanthrenperhydrür	$C_{14}H_{24}$	— 3°	270—275°
Acenaphtenperhydrür	$C_{12}H_{20}$	flüssig	236°
Fluorenperhydrür	$C_{13}H_{22}$	»	230°
Chrysenhekkaidekahydrür	$C_{18}H_{28}$	»	360°
Chrysenperhydrür	$C_{18}H_{30}$	115°	353°
Retendodekahydrür	$C_{18}H_{30}$	flüssig	336°
Retenperhydrür	$C_{18}H_{32}$	36°	355°
Picenikosihydrür	$C_{22}H_{34}$	flüssig	360°
Picenperhydrür	$C_{22}H_{36}$	175°	360°

Wie aus obiger Tabelle zu ersehen ist, sind die meisten dieser Körper hochsiedende Flüssigkeiten oder doch Körper von niedrigem Schmelzpunkt. Die Siedepunkte sinken mit der steigenden Anzahl der additionellen Wasserstoffatome. Für die Schmelzpunkte gilt dasselbe, nur weichen meistens die Perhydrüre von dieser Regel ab. Charakteristisch für die ganze Reihe der Hydrüre ist, dass sie mit Pikrinsäure keine Doppelverbindungen geben. Ihr Verhalten beim Leiten durch glühende Röhren ist verschieden. Die einen werden

dabei glatt gespalten, die anderen ganz zerstört. Dieselbe Verschiedenheit im Verhalten macht sich auch bei der Zinkstaubdestillation bemerkbar. Die niedrig hydrierten Körper werden von Chromsäure zu den entsprechenden Chinonen oxydiert, die höher hydrierten von diesem Oxydationsmittel vollständig zerstört. An der Luft nehmen die Hydroverbindungen leicht Sauerstoff auf, wobei sie zu den rein aromatischen Kohlenwasserstoffen oxydiert werden. Die Neigung zur Autoxydation ist bei manchen Hydrüren so gross, dass man sie nur in zugeschmolzenen Röhren aufbewahren kann.

Was die Per- und Polyhydrüre anbetrifft, so zeigen diese unter sich die grösste Ähnlichkeit der Eigenschaften. Namentlich haben alle den Paraffincharakter gemein, der nur bei Anwesenheit von Seitenketten, wie in den Retenhydrüren, durch diese etwas modifiziert wird.

Da auch andere hochhydrierte Kohlenwasserstoffe, namentlich die Perhydrüre des Naphtalins, und zum Teil auch die des Benzols und seiner Homologen, ähnliche Indifferenz zeigen, so ergibt sich hieraus eine allgemeine Gruppencharakteristik der Per- und Polyhydrüre der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Experimenteller Teil.

Als Untersuchungsmaterial stand mir zur Verfügung ein sogenanntes Röpertöl (frei von Säuren und Basen).

Destillation.

Wie immer bei der Untersuchung von Teerölen war auch hier die erste Verarbeitung die Destillation. Als Vorversuch führte ich eine Destillation bei Atmosphärendruck von 10 zu 10° aus. Verwendet wurde ein Fraktionierkolben aus böhmischem Glas von einem Liter Inhalt, Ausgangsmenge 600 g. Die Destillation verlief folgendermassen:

Tabelle I.

260—270°	16 g
270—280°	35 g
280—290°	42 g
290—300°	59 g
300—310°	63 g
310—320°	80 g
320—330°	71 g
330—340°	70 g
340—350°	50 g
Summa	486 g

Die ersten Destillate waren schön hellgelb und wurden mit steigender Temperatur dunkler. Nach eintägigem Stehen schieden sich von Fraktion 170—180° an feste Körper ab und zwar stieg die Menge derselben in den höheren

Fraktionen mit steigender Temperatur. Bei den letzten Fraktionen überwogen die festen Körper bei weitem die flüssigen Bestandteile, sodass diese Fraktionen salbenartige Massen vorstellten. Mit der stärksten Bunsenflamme ging die Destillation bis zu 350°. Bei dieser Temperatur trat starke Verkohlung des Kolbeninhaltes sowie der Verschlusskorke ein und der Kolben fing bereits an zu glühen.

Die Fraktionen über 350° konnten also nicht bei Atmosphärendruck sondern nur durch Destillation im Vakuum erhalten werden. Es wurden zum Versuche 300 g Öl der Vakuumdestillation unterworfen. Verwendet wurde ein Claisenkolben aus böhmischem Glas; um eventl. Verstopfungen zu vermeiden, die sich beim Destillieren hoher Teerfraktionen oft einstellen, wurden Hals und Ansatzrohr des Kolbens recht weit gewählt; damit der Kolben gleichmässig erwärmt werde, wurde er in ein Luftbad gesetzt und mit einem Blechmantel umgeben.

Die einzelnen Fraktionen wurden diesmal viel heller und klarer als bei der vorigen Destillation bei Atmosphärendruck. Bei 11 mm destillierte das Öl zwischen 130—270° über. Nach längerem Stehen schieden die Fraktionen auch wieder mit der Temperatursteigerung wachsende Mengen fester Körper ab.

Da bei der hohen Temperatur der Destillation bei Atmosphärendruck namentlich bei den höheren Fraktionen leicht Zersetzung der zu untersuchenden flüssigen Bestandteile des Öles eintreten konnten[1]), zog ich es vor, gleich die ganze Menge des Öles im Vakuum zu destillieren. Als Ausgangsmenge wurden verwendet 2500 g des Öls. Die Destillation wurde vorgenommen in einem Kupfer-Erlenmeyer von ca. vier Liter Inhalt, mit aufgesetztem Claisenaufsatz (ebenfalls mit recht weitem Ansatzrohr). Wie sich bei dem Vorversuch der Vakuumdestillation zeigte, erwiesen

[1]) Die dunkle Farbe der bei Atmosphärendruck übergehenden hochsiedenden Destillate im Vergleich zu den im Vakuum mit hellgelber Farbe destillierenden hohen Fraktionen, kann ihre Ursache nur in der Zersetzung des siedenden Öles haben, die bei Anwendung des Vakuums verhindert wird.

sich die Kautschukstopfen schon bei niedriger Temperatur als Verschlussmittel für nicht geeignet; sie wurden von den siedenden Ölen stark aufgelöst und bei hoher Temperatur ganz zerfressen. Ich musste mich deshalb auf Korkstopfen beschränken. Zur Erreichung eines guten Vakuums[1]) mussten die Korke gedichtet werden, und dies gelang mir am besten durch Überziehen mit einem Linoleumkitt. Sobald die Korke mit diesem Kitt imprägniert waren, wurden sie sehr dicht, sodass ich damit ein Vakuum von 10 mm erreichte. Da infolge des Wassergehaltes das Öl beim Sieden stark schäumte, so musste zur Verhinderung des Übersteigens in die Vorlage namentlich im Anfang des Siedens (bis das Wasser vertrieben war) sehr vorsichtig destilliert werden. Durch einen angebrachten Dreiweghahn musste bei plötzlichem Aufschäumen sofort Atmosphärendruck zugegeben werden, um das Uebersteigen zu verhindern. Nach jeder Fraktion wurde die Vorlage gewechselt, und das Vakuum erneuert. Die Temperaturen konnten leicht konstant gehalten werden durch Umgeben des Kolbens und der Bunsenflamme mit einem Blechmantel und durch Regulieren der Flamme durch Anbringen eines Quetschhahnes am Gasschlauch. Alle diese Umstände, wozu noch das fortwährende Dichten der Korke kam, machten die Vakuumdestillation zu einer ziemlich schwierigen und mühesamen Operation, die lange Zeit in Anspruch nahm, und bis zum richtigen Gelingen etliche Male wiederholt werden musste.

An jeder Fraktion wurde solange destilliert, bis nach wiederholtem Fallen des Thermometers beim Steigen des Quecksilberfadens bis zur Fraktionsgrenze kein Destillat mehr überging. Destillationsgeschwindigkeit: ein Tropfen pro Sekunde. Der Verlauf der Destillation ist aus Tabelle II zu ersehen.

---

[1]) Da es sich darum handelte, die Siedetemperatur auf ein Möglichstes herabzusetzen, so mußten die Korke mindestens ein Vakuum von 50 mm aushalten, denn erst bei diesem Druck macht sich eine nennenswerte Herabsetzung des Siedepunktes bemerkbar.

Die einzelnen Fraktionen schieden nach einem Tage feste Körper ab und zwar mit steigender Temperatur wachsende Mengen derselben. Die Fraktionen E und F waren nach einigen Tagen ganz salbenartig geworden und enthielten nur mehr wenig flüssige Körper..

Tabelle II.

Fraktion A:	130—160°	— 11 mm	— 375 g
» B:	160—180°	— 11 »	— 512 »
» C:	180—200°	— 11 »	— 595 »
» D:	200—220°	— 11 »	— 480 »
» E:	220—240°	— 11 »	— 250 »
» F:	240—275°	—15—17	— 55 »
		Sa.	= 2267 g
zurückgebliebenes Pech:			= 233 g

Wie aus Tabelle II zu ersehen ist, ging die Hauptmenge der in Betracht kommenden Fraktion zwischen 160 und 220° über[1]). Wie wir unten sehen werden, entspricht dies einem Temperaturintervall von 286—346°. In diesen Anteilen machen die festen und flüssigen Bestandteile je ungefähr die Hälfte aus.[2]) Bei der Untersuchung der hochsiedenden Teerbestandteile werden also die genannten Fraktionen (B, C und D) hauptsächlich in Betracht kommen. Nach dem Unterschied in dem Beginn des Siedens (siehe Tabelle I und II) wäre die Herabsetzung des Siedepunktes durch Anwendung des Vakuums 130°. Nichtsdestoweniger wurde nochmals ein Versuch angestellt, um die Siedepunktserniedrigung bei 11 mm Druck genau zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurde aus Fraktion A eine ganz genaue Fraktion 150—153° (11 mm Druck) herausgegriffen und diese für sich bei Atmosphärendruck destilliert. Dabei ging die Hauptmenge dieser Fraktion zwischen 272° und 283° über. Der Versuch zeigt, daß die Fraktion, die bei 11 mm im Mittel bei 151,5° übergeht, bei Atmosphären-

[1]) Die Untersuchung der Fraktion A erübrigt sich durch die Arbeit des Herrn Kayser, (Dissertation, München 1909) der als flüssige Bestandteile dieser Fraktionen die methylierten Naphtaline nachgewiesen hat.

[2]) Vergleiche Tabelle III, V, VII, IX.

druck im Mittel bei 277,5° siedete, die Siedepunktserniedrigung folglich 126° beträgt, welcher Wert auch mit dem von Herrn Kayser für eine niedrigere Fraktion bestimmten (128° bei 7 mm Druck) übereinstimmt. Die etwas kleinere Siedepunktdifferenz mag von dem etwas grösseren Druck herrühren, bei dem destilliert wurde.

Trennung der festen von den flüssigen Körpern.

Bei der vorliegenden Arbeit soll es sich hauptsächlich um die Untersuchung der hochsiedenden öligen Bestandteile des Anthracenöles handeln. Wie in der Einleitung dieser Arbeit schon des längeren erörtert ist, dürften wohl als nächstes Ziel dieser Untersuchung die Hydrüre der höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe gelten. Zum Nachweis solcher neutraler Wasserstoffadditionsprodukte gibt es freilich nur wenige Methoden. Er liesse sich dadurch führen, dass man die Hydrokörper durch irgendwelche Reaktion (sei es durch direktes Wegoxydieren des additionellen Wasserstoffes oder Abspalten desselben auf irgend eine andere Art) in die wasserstoffärmeren Verbindungen überführt und diese Abbauprodukte auf irgend eine Art indentifiziert. Zu solchen Reaktionen müssten jedoch die Hydroverbindungen in reinem Zustande vorliegen, das heisst darin gelöste rein aromatische Kohlenwasserstoffe müssen aufs sorgfältigste daraus entfernt werden. Würde beispielsweise ein noch anthracen- oder phenanthrenhaltiges Öl einer solchen Abbaureaktion unterworfen, so würden sich diese beigemengten Anthracen- und Phenanthrenmengen in den Reaktionsprodukten wieder vorfinden, von welchen man einen unberechtigten Schluss auf präexistierende Derivate derselben ziehen könnte. Aber abgesehen davon, dass diese hochsiedenden Öle hydrierte Kohlenwasserstoffe sein mögen, ist es überhaupt nötig, die zu untersuchenden Öle wenigstens von solchen festen Körpern zu befreien, die bei etwaigen Reaktionen zu falschen Schlüssen führende Produkte liefern könnten. Aus diesen Gründen war es nötig, sich die öligen Bestandteile des Anthracen-

öles in reinem Zustande zu verschaffen. Diese Reindarstellung der Öle war mit grossen Schwierigkeiten und mühevoller Arbeit verknüpft. Sie nahm ungefähr die Hälfte der Zeit in Anspruch die zu vorliegender Arbeit verwendet wurde.

Die durch langes Stehen der obigen Fraktion sich abgeschiedenen festen Körper konnten leicht an der Saugpumpe abfiltriert werden (zwischen Filtrierleinen in der Presse stark abgepresst, konnten sie in pulverisiertem Zustande erhalten werden). Es heissen die sich ausgeschiedenen Mengen fester Körper

von Fraktion A = a		von Fraktion D = d	
» » B = b		» » E = e	
» » C = c		» » F = f	

Bedeutend schwieriger gestaltete sich die Trennung der gelösten festen Körper von den Ölen. Durch Ausfrieren bildete das Ganze unter teilweisem Erstarren der Öle selbst eine Salbe, die unmöglich zu filtrieren war. Das Auspressen dieser Salben war mit erheblichen Verlusten an Öl verknüpft, und dies durfte ja als Gegenstand der Untersuchung nicht verloren gehen. Durch das Ausfrieren konnten andererseits auch Körper ausfallen, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, die aber auf diese Weise mit den festen Körpern aus dem zu untersuchenden Öle entfernt würden, was nicht der Fall sein darf. Da nach der Methode des Ausfrierens keine Trennung der festen von den flüssigen Körpern zu erzielen war, suchte ich nun eine solche durch irgend ein Lösungsmittel (Verdünnungsmittel) zu ermöglichen. In warmem Alkohol lösten sich die flüssigen und der grösste Teil der festen Körper, aber beim Abkühlen schieden beide sich auch wieder aus. Warmes Benzol erwies sich als zu gutes Lösungsmittel, indem es auch beim Erkalten fast alles in Lösung behielt. Auch andere Lösungsmittel eigneten sich nicht als Trennungsmittel.

In der Eigenschaft der höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe, mit Pikrinsäure gut krystallisierende Doppelverbindungen zu geben, erblickte ich nun eine Möglichkeit, die festen pikratbildenden Kohlenwasserstoffe wenigstens

von nicht pikratbildenden Körpern zu trennen. Dabei kann man nicht im Voraus sagen, dass mit dieser Methode eine Trennung von festen und flüssigen Körpern erzielt wird, da in dem Öle auch feste, nicht pikratbildende Körper vorkommen können. Würde diese Trennung gelingen, so wäre dies schon ein Beweis für das Vorkommen von hydrierten Verbindungen in Anthracenöl. Letztere zeigen nämlich die Eigenschaft der Pikratbildung nicht und weichen überhaupt in ihrem chemischen Charakter ganz von den aromatischen Kohlenwasserstoffen ab.

Pikratbildung.

Mit den Verhältnissen der Pikratbildung der Kohlenwasserstoffe des Imprägnieröls hat sich Herr Kayser eingehend beschäftigt[1]). Ihm gelingt die Bildung von Pikraten am besten, wenn er das auf dem Wasserbade erwärmte Öl mit fester Pikrinsäure sättigt Aus dem beim Erkalten entstandenen Krystallbrei gewinnt er durch Absaugen und Krystallisieren reine Pikrate. Nach dieser Methode versuchte ich nun, aus obigen Fraktionen die zur Pikratbildung befähigten Körper abzuscheiden. Sie erwies sich aber als unbrauchbar aus folgendem Grunde. Bei der oben beschriebenen Art der Pikrierung erstarrte das Gemisch von Pikraten und nicht pikriertem Öle zu einer breiartigen Masse, von der das anhaftende Öl nur unter bedeutenden Verlusten durch Absaugen getrennt werden konnte. Diese Verluste wurden noch grösser durch die öfter wiederholten Pikrierungen, die an einem Öle vergenommen werden mussten, um daraus alles Pikrierbare abzuscheiden[2]). Die Methode,

[1]) Dissertation, München 1909. (Seite 24.)

[2]) Die Kohlenwasserstoffe vereinigen sich im allgemeinen mit Pikrinsäure im Verhältnis ihrer einfachen Molekulargewichte (Fritzsche, Ann. 109 S. 247; Berthelot, Bl. 7 S. 30). Nun kann aber bei der Pikrierung die den pikrierbaren Körpern aequivalente Menge Pikrinsäure nicht auf einmal von dem Öle aufgenommen werden. Vielmehr nimmt das Öl eine viel geringere Menge auf, weil die Lösungsfähigkeit des Öles für Pikrat bedeutend größer ist als für Pikrinsäure. Aus diesem Grunde mussten, wie aus späteren Versuchen zu ersehen ist, die Pikrierungen 9 bis 11 mal wiederholt werden, bis mit Pikrinsäure alles abgeschieden war, und auf weiteren Zusatz diese in reinem Zustande wieder ausfiel.

deren eigentlicher Zweck es sein soll, zu nicht pikrierbaren flüssigen Körpern zu gelangen, ist demnach nicht brauchbar, weil sie zu grosse Verluste dieser zu untersuchenden flüssigen Bestandteile selbst mit sich bringt.

Um diese Verluste an Öl zu vermeiden, versuchte ich die Pikrierung in irgend einem Lösungsmittel vorzunehmen und zwar zuerst in benzolischer Lösung. 20 g wurden in Benzol gelöst, dann mit fester Pikrinsäure gesättigt und auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen trat Abscheidung von Pikraten ein. Diese wurden abfiltriert und dieselbe Operation noch dreimal wiederholt; dann das Benzol soweit abgedampft, bis das Öl gerade noch in Lösung war. Beim Abkühlen schied sich noch eine weitere Menge Piktrate ab. Diese wurden abfiltriert und aus der benzolischen Lösung des Öles das Benzol vollständig vertrieben. Der zähflüssige Rückstand wurde mit Ammoniak und Wasser gut gewaschen. Es zeigte sich jedoch, dass der gewaschene ölige Rückstand noch bedeutende Mengen fester pikrierbarer Körper enthielt, was sich daraus erklärt, dass das Benzol ein zu gutes Lösungsmittel für die Pikrate war, von denen ein grosser Teil nicht auskrystallisieren konnte und durch das Ammoniak wieder zersetzt wurde. Das Benzol war demnach als zu gutes Lösungsmittel für Pikrate unbrauchbar.

Als weniger gutes Lösungsmittel für Pikrate wählte ich zu einem weiteren Versuche Alkohol [1]) Kalt gesättigte alkoholische Pikrinsäure, wie sie zu Pikrierungen allgemein verwendet wird, ist jedoch nicht zu gebrauchen, sei es, dass das Öl als solches oder als alkoholische Lösung vorliegt. Das einemal wird das Öl auch beim Erwärmen nicht gelöst und das anderemal nimmt die Pikrinsäurelösung den Alkohol aus dem Öl heraus, indem sich das Öl abscheidet und selbst beim Erwärmen nicht mehr aufgenommen wird. Alkohol als Lösungsmittel lässt sich mit Vorteil verwenden,

[1]) Zwar haben einige Pikrate (z. B. Anthracenpikrat und Fluorenpikrat) die Eigenschaft, daß sie von Alkohol gespalten werden. Dies scheint jedoch bei den unten ausgeführten Pikrierungen in alkoholischer Lösung nicht der Fall gewesen zu sein, denn in den mit Pikrinsäure abgeschiedenen Kohlenwasserstoffen ließen sich, wie wir später sehen werden, reichliche Mengen von Anthracen und Fluoren nachweisen.

wenn man einen Teil Öl in zwei Teilen Alkohol löst, und diese Lösung mit fester Pikrinsäure sättigt. Mit dieser Art der Pikrierung ist zugleich eine rohe Umkrystallisation verbunden. Die Pikrate, die schön krystallisierend ausfielen, wurden nochmals umkrystallisiert und die Mutterlauge immer mit der zu pikrierenden Lösung des Öles vereinigt. Ich fand, dass die Pikrierungen 10 bis 12 mal ausgeführt werden mussten, bis auf weiteren Zusatz von Pikrinsäure diese wieder frei von Pikraten ausfiel.

Da nach der Pikrierung immer ein Öl blieb, das sich nicht mehr pikrieren liess und das ungefähr die Hälfte des Ausgangsmaterials ausmachte,[1]) so besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen den pikratbildenden Anteilen dieser hochsiedenden Fraktion und den von Kayser untersuchten niedrigen Fraktionen, die bis auf einen verschwindenden Rest ganz pikrierbar waren.[2]) Diese Tatsache wirft ein Licht auf die ganz verschiedenen Verhältnisse der bis 290° und der über 290° siedenden flüssigen Bestandteile des Steinkohlenteers. Erstere sind zum grössten Teil pikratbildende (methylierte) Kohlenwasserstoffe, letztere fast ausschliesslich nicht pikratbildende Körper. Da die Bildung von Pikrinsäuredoppelverbindungen, (welche in den meisten Fällen sehr gut krystallisieren,) im allgemeinen vortreffliche Dienste leistet bei der Reindarstellung von Kohlenwasserstoffen, so bedeutet die Eigenschaft der hochsiedenden Öle, nicht pikrierbar zu sein, natürlich eine Schwierigkeit bei der Untersuchung.

Im Folgenden werden nun die Fraktionen B, C, D, E, F, der Reihe nach wie oben beschrieben, mit Pikrinsäure behandelt. Fraktion A wird vernachlässigt, weil sie schon von Herrn Kayser zur Genüge untersucht worden ist.

Verarbeitung von Fraktion B.

Verwendet wurden zur Pikrierung 250 g Öl. Diese wurden unter Erwärmung auf dem Wasserbade gelöst und die

[1]) Siehe Tabelle III, V, VII, IX.

[2]) Dessen Dissertation S. 26 und 28.

alkoholische Lösung mit fester Pikrinsäure versetzt Beim Erkalten schieden sich die Pikrate krystallisiert aus. Diese wurden abgenutscht und umkrystallisiert. Die Mutterlauge wurde vereinigt mit der alkoholischen Lösung des Öles. Nach dem Eindampfen auf das frühere Volumen wurde die Lösung abermals mit Pikrinsäure versetzt und verfahren wie oben. Diese Operation wurde, nachdem die alkoholische Lösung immer auf das entsprechende Volumen gebracht worden war, noch zehn mal wiederholt. Da gegen Ende der Pikrierung Pikrinsäure immer im Überschuss angewandt wurde, so enthielten die letzten Fraktionen immer grössere Mengen freier Säuren und die 12. Fraktion bestand aus reiner Pikrinsäure[1]), ein Zeichen, dass jetzt alles Pikrierbare in Pikrate übergeführt war.

Der Verlauf der Pikrierung, sowie die Mengen der angewandten Pikrinsäure, der erhaltenen Pikrate und der daraus regenerierten Kohlenwasserstoffe ist aus Tabelle III zu ersehen.

---

[1]) Unter dem Mikroskop ist freie Pikrinsäure mit Leichtigkeit von den Pikraten zu unterscheiden. Pikrinsäure krystallisiert in hellgelben, glänzenden, federförmigen, farnartigen Krystallen von Blättchenform, die Pikrate dagegen alle in langen, spitzen Nadeln, die sich auf dem Objektträger zu Büscheln und netz- oder gitterförmigen Geweben zusammenlagern, und (mit Ausnahme des hellgelben Naphtalinpikrates) alle von dunklerer Farbe sind. (Phenanthrenpikrat goldgelb, Anthracenpikrat rubinrot, Fluorenpikrat rotbraun, Acenaphtenpikrat orangerot.)

Tabelle III.

Fraktion	Pikrinsäure in g	Pikrat umkrystallisiert in g	Regenerierter Kohlenwasserstoff in g
1	90	62	27
2	60	91	40
3	40	55	24
4	30	41	18
5	20	32	14
6	15	21	9
7	15	17	7
8	12	14	5,5
9	12	10	4
10	10	6	2,5
11	10	3	1
12	10	—	—
	Sa. = 324		Sa. = 152

Selbstverständlich konnten mit dieser Methode die pikrierbaren Körper nicht quantitativ abgeschieden werden. Solche, deren Pikrate gegen Alkohol nicht sehr beständig sind, werden wenigstens in geringen Mengen in dem Öl zurückbleiben. Wie wir später sehen werden, (S. 40 und 41) konnten diese letzten Mengen fester Körper durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf getrennt werden und erwiesen sich als geringe Mengen des in Alkohol schwer pikratbildenden Kohlenwasserstoffs-Anthracen.

Nach der beendigten Pikrierung wurde das zurückbleibende Öl von Alkohol befreit und alsdann mit Ammoniak und Wasser solange gewaschen, bis die Gelbfärbung verschwunden war. Das mit Benzol aufgenommene Öl wurde nach gänzlicher Befreiung von Benzol und Wasser (durch Erwärmen im Vakuum auf dem Wasserbade) im Vakuum destilliert, wobei es bei 9 mm Druck zwischen 163° und 205° überging. Die Siedeverhältnisse sind aus Tabelle IV zu ersehen.

Tabelle IV.

Vorlauf bis 163°	(11 mm)	= 2 g	
163—170°	»	= 10 g	Hauptmenge siedet zwischen 163 und 205° im Mittel bei 184°.
170—180°	»	= 23 g	
180—190°	»	= 24 g	
190—200°	»	= 17 g	
200—205°	»	= 8 g	
Rest über 205°	»	= 4 g	
		Sa. 88 g	

Die Siedetemperatur des neuen Öls liegt im Mittel höher als die der ursprünglichen Fraktion B, woraus hervorgeht, dass die bei der Pikrierung abgeschiedenen Körper die niedriger siedenden, die dabei nicht pikrierbaren die höher siedenden Körper von Fraktion B ausmachen.

Aus den abgeschiedenen Pikraten wurden die Kohlenwasserstoffe durch Erwärmen mit Ammoniak regeneriert, dabei zeigte sich, dass neben den vorherrschend festen Körpern auch ein flüssiger Bestandteil abgeschieden worden war im Gegensatz zu den bei den Fraktionen C, D, E, F abgeschiedenen, die alle fest waren. (Siehe diese). Der abgeschiedene flüssige Körper war offenbar das von Kayser nachgewiesene β-Dimethylnaphtalin, das sich demnach wie auch von ihm angegeben, wirklich bis in die Fraktion B heraufziehen würde. Es wurde nicht weiter untersucht.

Nach Tabelle III sind von den 250 g Ausgangsmaterial 152 g pikriert worden. Mit Verlusten sind statt 98 g nur 91 g nicht pikriertes Öl erhalten worden.

Die aus den Pikraten regenerierten Kohlenwasserstoffe wurden vereint und werden bezeichnet mit Bp (pikratbildend), das Öl mit Bo (öliger Bestandteil.)

Verarbeitung von Fraktion C.

Von dieser Fraktion verwendete ich 290 g als Ausgangsmaterial. Die Ausführung der Pikrierung war dieselbe wie bei B. Der Verlauf derselben sowie die Mengenverhältnisse lassen sich aus Tabelle V ersehen. Nach dem 11. Zusatz von Pikrinsäure war die Pikrierung wieder zu Ende, und die 12. Fraktion war wieder reine Säure. Die abgeschiedenen Körper, die aus den Pikraten mittels Ammoniak wiedergewonnen wurden, waren bei der Fraktion C alle fest. Sie heissen entsprechend den Körpern der vorigen Fraktion: Cp. Das Öl sei entsprechend mit Co bezeichnet. Die Ausbeute an diesem Öle war 144 g anstatt 158,5 g der Theorie. Diese machen gegenüber Cp die Hauptmenge von Fraktion C aus. Das Öl wurde mit Ammoniak von Pikrinsäure gewaschen und alsdann im Vakuum (bei 10 mm) destilliert. Die Siedeverhältnisse zeigt Tabelle VI.

Tabelle V.

Fraktion	Pikrinsäure in g	Pikrat umkrystallisiert in g	Regenerierter Kohlenwasserstoff in g
1	80	52	23
2	50	93	40
3	40	56	24
4	25	39	17
5	20	25	11
6	15	22	9
7	15	17	7
8	12	13,5	5
9	12	8,5	3
10	10	4	1,5
11	10	3	1
12	10	—	—
	Sa. 299		Sa. 141,5

Tabelle VI.

Vorlauf bis 165°	(10 mm)	= 3 g	
165—170°	»	= 14 g	Hauptmenge siedet zwischen 165 und 208° im Mittel bei 186°.
170—180°	»	= 33 g	
180—190°	»	= 37 g	
190—195°	»	= 17 g	
195—200°	»	= 14 g	
200—205°	»	= 11 g	
205—208°	»	= 9 g	
Rest über 208°	»	= 2 g	
		Sa. 140 g	

Auffallend ist, dass die Hauptmenge des Öls fast die gleiche Siedetemperatur hat wie das vorige Öl Bo. Die Siedegrenzen sind nur um wenige Grade verschieden, (vgl. Tabelle IV und VI) obwohl die ursprünglichen Fraktionen B und C, von denen Bo und Co herrühren, um 20° differieren.

Verarbeitung von Fraktion D.

Zur Verarbeitung kamen 250 g Öl. Fraktion D wurde genau wieder wie die früheren Fraktionen B und C in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure behandelt. Diesmal war die Pikrierung mit dem 10. Mal zu Ende und die 11. Fraktion war wieder reine Pikrinsäure. Tabelle VII zeigt den Verlauf der Pikrierung und die Mengen der erhaltenen Pikrate und der daraus regenerierten Kohlenwasserstoffe. Letztere wurden vereinigt und heissen: Dp. Das nicht pikrierbare Öl heisse Do. (Do war mit Verlusten 116 g) Do wurde wie die früheren Öle gereinigt und im Vakuum, (bei 11 mm) destilliert, wobei die Hauptmenge derselben zwischen 170 und 216° überging. (Siehe Tabelle VIII)

Tabelle VII.

Fraktion	Pikrinsäure in g	Pikrat umkrystallisiert in g	Regenerierter Kohlenwasserstoff in g
1	70	49	22
2	45	82	36
3	30	47	21
4	20	34	15
5	15	25	11
6	12	18,5	8
7	12	13	5,5
8	10	10	4,5
9	10	4,5	2
10	8	1,5	0,5
11	8	—	—
	Sa. 240		Sa. 125,5

Tabelle VIII.

Vorlauf bis 170° (11 mm)	= 3 g		
170—180°	» = 29 g	}	Hauptmenge siedet zwischen 170 und 216° im Mittel bei 193°.
180—190°	» = 32 g		
190—200°	» = 25 g		
200—205°	» = 10 g		
205—210°	» = 7 g		
210—216°	» = 6 g		
Rest über 216°	» = 2 g		
	Sa. = 114 g		

Aus Tabelle VIII, welche die Siedeverhältnisse des Öles Do ersehen lässt, siedet dieses Öl im Mittel bedeutend niedriger als die ursprüngliche Fraktion D. Durch Abscheidung der festen Körper durch Pikrierung ist also der Siedepunkt der Fraktion nach unten verschoben worden. Die Verhältnisse liegen hier also umgekehrt als bei Frak-

tion B, bei der durch die Pikrierung der Siedepunkt nach oben verlegt wurde.

Verarbeitung der Fraktionen E und F.

Fraktion F war (nach Abzug der abgeschiedenen festen Körper) nur mehr 30 g und wurde der Zeitersparnis wegen zusammen mit Fraktion E verarbeitet. Vor dem Abnutschen mussten die Fraktionen zuerst mit Alkohol verdünnt werden, weil die dicken Salben sonst gar nicht zu filtrieren waren. Die abgesaugten vereinigten Öle (zusammen 200 g) wurden nach der üblichen Methode pikriert, (10 Mal, siehe Tabelle IX,) gereinigt und bei 11 mm Druck destilliert. (S. Tabelle X.) Das Öl heisse: EFo; die aus den Pikraten regenerierten vereinigten Kohlenwasserstoffe heissen EFp.

Wie der Verlauf der Destillation zeigt, hat sich der Siedepunkt dieses von festen Körpern befreiten Öles ebenso wie das vorige Öl Do wieder bedeutend nach abwärts verschoben, und zwar ungefähr in denselben Siedegrenzen, in denen Öl Do überging. Die öligen Bestandteile der Fraktionen E und F sind also keineswegs als sehr hochsiedende Körper anzusprechen; vielmehr sind sie von bedeutend niedrigerem Siedepunkt als E und F und werden nur, wie das in so komplizierten Gemischen wie der Teer häufig zu beobachten ist, bei der Destillation in diese hochsiedenden Anteile mitgerissen.

Bei gemeinsamer Betrachtung der Tabellen IV, VI, VIII und X fällt es auf, dass die Öle Bo, Co, Do, EFo alle fast innerhalb derselben Siedegrenzen destillieren, und im Mittel Siedepunkte haben, die nur wenige Grade von einander liegen. In Tabelle XI soll gezeigt werden, wie durch die Entfernung der festen Körper aus den ursprünglichen Fraktionen B, C, D, E und F die Siedepunkte der zurückbleibenden Öle verschoben wurden.

Tabelle IX.

Fraktion	Pikrinsäure in g	Pikrat umkrystallisiert in g	Regenerierter Kohlenwasserstoff in g
1	75	50	22
2	50	80	34
3	35	47	21
4	30	35	15
5	15	24	10
6	12	17	7
7	10	14	5,5
8	10	10	4
9	8	6	2,5
10	8	2	0,5
11	5	—	—
	Sa. 243		Sa. 121,5

Tabelle X.

Vorlauf bis 170° (11 mm)	=	1 g	
170—180° »	=	15 g	Hauptmenge siedet zwischen 170° und 220°, im Mittel bei 195°.
180—190° »	=	17 g	
190—200° »	=	15 g	
200—210° »	=	12 g	
210—220° »	=	10 g	
Rest über 220° »	=	2 g	
	Sa.	72 g	

Tabelle XI.

Siedetemperatur der ursprünglichen Fraktion	Mittel	Siedetemperatur der gereinigt. Öle	Mittel
B. 160—180°	170°	Bo. 163—205°	184°
C. 180—200°	190°	Co. 165—208°	186°
D. 200—220°	210°	Do. 170—216°	193°
E. und F. 220—275°	ca. 235°	EFo. 170—220°	195°

Die Siedetemperaturen von D E und F wurden dabei nach unten, die von B nach oben verlegt, sodass sie im Mittel ungefähr mit dem mittleren Siedepunkt von C zusammenfallen (190°), der durch die Pikrierung nur um ein geringes (auf 186°) verschoben wurde. Wie die Tabellen IV, VI, VIII, X ferner zeigen, gehen die größten Mengen der gereinigten Öle zwischen 170° und 200° über, also in den Siedegrenzen von C.

Dieser Umstand, wie überhaupt die Tatsache, dass sich die flüssigen Bestandteile der niedrigsten und höchsten Anteile des Anthracenöles bei der gründlichen Reinigung von festen Körpern in dieselben Siedegrenzen konzentrieren, zwingt zu der Annahme, dass die Öle in allen Fraktionen dieselben sind, die nur in Begleitung niedrig- und hochsiedender fester Körper bei der Destillation in alle Fraktionen verteilt werden. Dabei werden natürlicherweise diejenigen Anteile die grössten Mengen dieser Öle aufweisen, deren Siedepunkt dem der Öle am nächsten liegt, was bei Fraktion C der Fall ist.

Die Untersuchung der flüssigen Bestandteile des Anthracenöles wird sich sonach wesentlich einfacher gestalten;

denn anstatt die vier Öle der Reihe nach zu untersuchen braucht man sie nur zu vereinigen und die vereinigten Öle zusammen zu verarbeiten. Die vier Öle Bo Co Do und EFo wurden vereinigt und eine Probe im Vakuum destilliert Das destillierte Öl war schön hellgelb und schied bei längerem Stehen keine festen Körper ab. Beim Abkühlen trat Ab. scheidung geringer Mengen fester Körper ein. In Alkohol gelöst, gab es mit Pikrinsäure keine Abscheidung, dagegen war beim Erwärmen des Öles für sich mit fester Pikrinsäure in geringem Masse Pikratbildung zu beobachten. Es waren also in dem Öl noch geringe Mengen pikratbildende Körper, deren Pikrate jedoch gegen Alkohol unbeständig waren. Da ich diese Verunreinigung für Anthracen hielt (dessen Pikrat von Alkohol leicht zersetzt wird) so versuchte ich dieses durch Destillation mit Wasserdampf zu trennen. Mit gewöhnlichem Dampf gingen nur minimale Mengen Öl über. Ich versuchte daher eine Destillation mit überhitztem Wasserdampf und zwar mit Dampf von 240°. Als auch mit diesem das Öl nur sehr langsam überging, steigerte ich die Temperatur des Dampfes auf 300°, wobei das Öl in hellgelber Farbe überging. Dies wurde mit Benzol aufgenommen und im Vakuum destilliert. Dabei ging die Hauptmenge, (350 g) zwischen 170° und 210° über, (bei 11 mm, entspricht einer Atmosphärendrucktemperatur von 296—336°). Dieses Öl, das die flüssigen Bestandteile des Anthracenöls enthält, soll im Folgenden der Gegenstand der Untersuchung sein. Es heisse: „Öl S“ (Summe aller anderen Öle.)

Mit Pikrinsäure gab das Öl S weder in alkoholischer Lösung noch als reines Öl eine Abscheidung von Pikraten. Beim Abkühlen in der Kältemischung wurde ein geringer Teil des Öles fest, der sich bei 4—6° verflüssigte.

Der bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf bleibende feste Rückstand erwies sich als Anthracen, das durch Extraktion des Rückstandes mit Benzol und Kristallisation gereinigt werden konnte. (Schmelzpunkt 213°). Diese geringen Mengen Anthracen waren es, die vor der Wasser-

dampfdestillation noch Pikratbildung verursachten. Nach der Trennung des Körpers von dem Öl war auch die Reaktion mit Pikrinsäure vollständig verschwunden.

Untersuchung des Öles S.

Durch die in den vorigen Abschnitten beschriebenen Manipulationen ist ein Öl S erhalten worden, das mit Pikrinsäure nicht mehr reagiert. Dieser Umstand macht es von neuem sehr wahrscheinlich, dass das Öl aus den Hydroverbindungen der höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe besteht, denen das Öl auch in Bezug auf Schmelzpunkt und Siedepunkt sehr nahe steht. Bei Gegenwart solcher Hydroverbindungen müsste natürlich der Wasserstoffgehalt des Öles ein entsprechend hoher sein, weshalb es von Interesse war, den Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt des Öles S zu kennen.

Analyse: I. Substanz = 0,2108 g.

CO_2 = 0,6955 g; H_2O = 0,1534 g

C = 89,98 %; H = 8,14 % (Sa. = 98,12 %)

II. Substanz = 0,1793 g

CO_2 = 0,5911 g; H_2O = 0,1298 g

C = 89,92 %

H = 8,10 %

Sa. 98,02 %

Der Kohlenstoff und Wasserstoff des Öles S betragen zusammen 98,07 %. Der Rest (1,93 %) kann sein Stickstoff, Schwefel, oder Sauerstoff. Eine Prüfung auf Stickstoff ergab die Gegenwart dieses Elementes. (Berlinerblaureaktion trat erst nach einem Tage auf.) Wenn man den Stickstoffgehalt einem etwaigen Carbazolgehalt des Öles zuschreiben wollte, so könnten dies nur ganz minimale Mengen Carbazol sein, da ja letzteres ein Pikrat bildet und das Öl S mit Pikrinsäure nicht mehr reagiert. Im anderen Falle müssen es stickstoffhaltige nicht pikrierbare Körper sein, die bei der Pikrierung in Öl S zurückgeblieben sind.[1]) In der Annahme,

[1]) Hydrierte Carbazole sind in dem Oele S nicht zu vermuten. Das Carbazolhexyhydrür (Carbazolin) $C_{12}H_{15}N$ ist von basischem Charakter und das indifferente Hydrocarbazol $C_{12}H_{13}N$ bildet ein Pikrat. Beide können demnach im Oele S nicht vorkommen.

dass der Stickstoffgehalt Spuren von Carbazolartigen Körpern zuzuschreiben ist, benutzte ich die Eigenschaft letzterer, mit Aetzkalium geschmolzen, eine nicht flüchtige Kaliumverbindung zu geben, um diese Carbazolverbindung vom Öle S zu trennen.

30 g des Öles S wurden mit 6 g Aetzkali in einem Nickeltiegel $^1/_2$ Stunde lang auf 220—240° erhitzt. Das Aetzkali löste sich rasch in dem heißen Öle auf und schied sich beim Abkühlen als eine Kruste am Boden des Tiegels ab. Nach beendigter Reaktion, die übrigens mit bedeutenden Verlusten an Öl verbunden war (durch Verflüchtigung während des Erhitzens) wurde das Ganze in einen Fraktionierkolben aus böhmischem Glas gegeben, und das von dem Aetzkali nicht angegriffene Öl von dem nicht flüchtigen Carbazolkalium abdestilliert. Um ein Auflösen des Glases durch das Aetzkali zu verhindern, musste die Destillation rasch vorgenommen werden. Das übergegangene Öl wurde nochmals destilliert, wobei es in hellgelber Farbe überging, und im übrigen die Eigenschaften des Öles S hatte. So blieb es auch bei längerem Stehen vollständig flüssig, in der Kältemischung wurde es zum Teil fest und verflüssigte sich wieder bei 4—6°.

Um zu sehen, ob bei der Kalischmelze aller Stickstoff im Rückstand geblieben ist, wurde nochmals eine Prüfung auf Stickstoff ausgeführt. Da die Berlinerblaureaktion auch nach tagelangem Stehen nicht auftrat, so durfte angenommen werden, dass das Öl vollständig stickstoffrei ist. Mit der Entfernung dieser Stickstoffmenge aus dem Öle S mußte der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des neuen Öles gestiegen sein. Dies bestätigt auch die Analyse.

Analyse: I. Substanz = 0,2221 g

CO_2 = 0,7370 g $\qquad$ H_2O = 0,1678 g

C = 90,51 %

H = 8,45 %

Sa. 98,96 %

II. Substanz = 0,2186 g

CO_2 = 0,7266 g H_2O = 0,1669 g

C = 90,65 %

H = 9,49 %

Sa. 99,14 %

Da nach wiederholter Prüfung auf Stickstoff und Schwefel diese beiden Elemente nicht nachgewiesen werden konnten, so muss der Rest (ca. 1%) als Sauerstoff angenommen werden. Als indifferenter sauerstoffhaltiger Körper könnte das von Weissgerber[1]) im Steinkohlenteer entdeckte Diphenylenoxyd $(C_6H_4)_2O$ in Betracht kommen. Nun hat aber dieser Körper die Eigenschaft, dass er mit Aetzkali geschmolzen in o-o-Biphenolkalium $(C_6H_4)_2(OK)_2$ übergeht, sodass Diphenylenoxyd bei obiger Kalischmelze hätte im Rückstand bleiben müssen. Diphenylenoxyd kann also in dem mit Aetzkali behandelten Öl nicht angenommen werden. Vielmehr ist der geringe Gehalt an Sauerstoff der starken Neigung des Öles zuzuschreiben, sich an der Luft zu oxydieren. Diese Fähigkeit zur Autoxydation ist so gross, dass es oft schwer wird, die Öle überhaupt in sauerstoffreiem Zustande zur Analyse zu bringen.[2])

Nach dem Ergebnis der Analyse ist der Wasserstoffgehalt des Öles im Mittel 8,47%. Die bekannten neutralen festen Bestandteile der zwischen 300 und 400° siedenden Anteile des Steinkohlenteers haben einen Wasserstoffgehalt, der bedeutend unter diesem Werte liegt. Bei den meisten schwankt er um 5,5% und macht nur bei einigen alkylierten, wie beim Methylanthracen (mit 6,25% H) und dem Reten (Methylisopropylphenanthren, mit 7,69% H) Ausnahmen, die jedoch gar nicht in Frage kommen können, da sie nur in Spuren auftreten.

[1]) Ber. 34. S. 1662.

[2]) Autoxydationserscheinungen lassen sich an vielen Teerkohlenwasserstoffen beobachten. Je nach der chemischen Konstitution der betreffenden Körper gehen diese Autoxydationsprozesse zum Teil mit ausserordentlicher Intensität, zum Teil nur sehr langsam von statten. Vorzüglich sind es die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, wie Mono- und Dicyclopendadien, Styrol und Inden, welche zur Autoxydation neigen

Nach dem Resultat der Analyse zu schliessen, müssen in dem Öle S sehr wasserstoffreiche Körper vorhanden sein. Diese können nur zwei mögliche Arten von Körpern sein: methylierte und hydrierte Verbindungen. Die methylierten Kohlenwasserstoffe scheiden deshalb aus, weil sie alle, wie die einfachen Kohlenwasserstoffe Pikrate bilden, was das Öl S nicht tut. Auch sind die methylierten Verbindungen nicht von dem niedrigen Schmelzpunkt des Oeles S. Demnach könnten die das Oel S bildenden Körper nur hydrierte Verbindungen sein und zwar nach dem Schmelz- und Siedepunkt des Öles die Hydrüre der höheren aromatischen Verbindungen. Schon mit dieser Betrachtung ist ein strenger Beweis geliefert für die Existenz von Hydroverbindungen im Anthracenoel, die im folgenden auf verschiedenen Wegen identifiziert werden sollen.

Oxydation des Öles S.

Die Isolierung der einzelnen in dem Öle S enthaltenen Hydroverbindungen durch fraktionierte Destillation ist infolge der geringen Mengen und dem hohen Siedepunkt, bei dem häufig schon Zersetzungen eintreten, eine nicht lösbare Aufgabe, die auch bei grösseren Mengen Öl an Schwierigkeit ungefähr der Reindarstellung hochsiedender Paraffine aus einem Paraffingemisch gleichkäme. Der einzig denkbare Weg zur Darstellung einheitlicher Körper wäre die Sulforierung, die Reindarstellung von Sulfosäuren oder deren Salze und Abspalten der Sulfogruppen aus den reinen Sulfosäuren. Darüber soll in einem späteren Kapitel gesprochen werden.

Mit nicht geringerer Begierde nehmen die teilweise hydrierten Kohlenwasserstoffe Hydrinden, Hydronaphtalin und ähnliche Sauerstoff aus der Luft auf, sodass diese Produkte nur in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt werden können. Die Hydrüre der höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche in dem zu untersuchenden Oele vermutet werden, zeichnen sich ebenfalls durch starke Neigung zur Autoxydation aus, sodass in der leichten Oxydierbarkeit des Oeles an der Luft eine weitere Stütze liegt für die Annahme genannter Hydrüre im Oele S.

Zur Charakterisierung der Hydroverbindungen im Oele S müssen dieselben auf irgend einem Wege durch Abbau ihres Moleküls, das heisst durch Entfernung der additionellen Wasserstoffatome in die rein aromatischen Kohlenwasserstoffe übergeführt werden, die ihrerseits durch Chinonbildung leicht identifiziert werden können.

Was diese Abbaureaktionen betrifft, so halte ich es für ganz wesentlich, dass dieselben nicht bei sehr hoher Temperatur ausgeführt werden. Einige der genannten Hydrüre haben die Eigenschaft, dass sie beim Leiten ihrer Dämpfe durch glühende Röhren oder über glühenden Zinkstaub den additionellen Wasserstoff verlieren und in die gewöhnlichen Kohlenwasserstoffe übergehen. Andere werden dagegen unter diesen Bedingungen vollständig zerstört und gehen mitunter sogar in ganz andere Kohlenwasserstoffe über; ein Beispiel ist die Umwandlung von Phenanthrenperhydrür in Anthracen.[1]) Schon aus diesen Gründen ist man nicht berechtigt von den bei Einwirkung hoher Temperatur auf ein Gemisch von Hydrüren erhaltenen Produkten direkt zu schliessen auf entsprechende Hydroverbindungen. Im übrigen treten da, wo überhaupt organische Substanzen hohen Temperaturen ausgesetzt werden, immer die gegen Hitze beständigen Kohlenwasserstoffe Anthracen, Phenanthren und Crysen auf.[2]) Diese würden in dem gegebenen Falle Irrtümer verursachen, weshalb die genannte Methode zur Dehydrierung der Hydrüre unbrauchbar ist.

Eine Abbauung der im Oele S enthaltenen Hydrüre versuchte ich deshalb bei niederer Temperatur und zwar zuerst durch eine Oxydation mittels Chromsäure, jedenfalls lässt sich aus etwa erhaltenen Oxydationsprodukten ein Schluss ziehen auf vorhandene Hydrüre, zum mindesten auf vorhandene Ringkomplexe.

30 g des Oeles S wurden gelöst in 120 g Eisessig. Dieser Lösung wurde im Laufe von 2 Stunden unter Kochen

[1]) Ber. 22 S. 780.

[2]) Dies bestätigen die Versuche von Berthelot Ann. 139 S. 276; 142 S. 251 von G. Schultz (Ber. 9 S. 548) und von Graebe.

am Rückflusskühler eine Lösung von 70 g Chromsäureanhydrid in 150 g Eisessig (damit sich das CrO_3 im Eisessig löste, wurde etwas Wasser zugesetzt) zufliessen gelassen, das Ganze wurde noch weitere 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann nochmals mit 25 g Chromsäureanhydrid versetzt und noch eine Stunde gekocht. Nach beendigter Reaktion wurde die Hälfte des Eisessigs abdestilliert und die grüne zähflüssige Masse mit viel Wasser versetzt und gut durchgeschüttelt. Nach dem Stehen über Nacht wurde das feste Oxydationsprodukt von der grünen Chromacetatlösung abfiltriert.

Zum Nachweis, ob sich bei der Oxydation eine wasserlösliche Säure gebildet hatte (die sich in der Chromacetatlösung vorfinden müsste), wurde die saure Chromlauge unter Erhitzen in einer Porzellanschale so lange mit Natronlauge versetzt, bis sämtliches Chrom als hellgrünes Chromhydroxyd ausgefallen war. Nach dem Erkalten wurde letzteres abfiltriert. In dem Filtrat, das zuerst mit Salzsäure neutralisiert und zum grössten Teil eingedampft wurde, liess sich mit Baryum- und Calciumchlorid und auch mit anderen Metallsalzen eine Säure nicht ausfällen. Auch konnte durch Lösungsmittel eine solche nicht extrahiert werden. Eine wasserlösliche Säure war also bei der Oxydation nicht entstanden.

Das von der Chromacetatlösung abfiltrierte Oxydationsprodukt wurde solange mit Wasser ausgewaschen, bis die grüne Chromfarbe vollständig verschwunden war. Nach dem Trocknen wurde es mit 600 g Alkohol aufgekocht und nach dem Erkalten das in Alkohol unlösliche von der alkoholischen Lösung abfiltriert. Letztere wurde von Alkohol befreit und heisse: Produkt I. Der in Alkohol unlösliche Teil heisse: Produkt II.

Verarbeitung von Produkt I.

Produkt I war eine schwarze, in der Wärme zähe Masse (hier befand sich auch das, in der Wärme flüssige, bei der Oxydation unverändert gebliebene und später daraus isolierte Paraffin). Produkt I hatte einen auffallend stechenden, an

Eisessig erinnernden Geruch. Durch Aufkochen mit Wasser brachte ich diesen Geruch zum Verschwinden. Als ich den Rückstand von der wässerigen Lösung trennte und letztere eindampfte, schied sich ein hellgelber Körper ab, der in Natronlauge löslich war. Da demnach offenbar eine Säure vorlag, so prüfte ich Produkt I auf eventuelle weitere Mengen von Säure. Bei einem Versuch gingen mit Natronlauge grössere Mengen Säure in Lösung. Produkt I wurde deshalb mit sehr verdünnter Natronlauge ausgekocht und das jetzt noch Ungelöste von der alkalischen Lösung abfiltriert. Aus der alkalischen Lösung konnte mit Salzsäure ein braungelber flockiger Niederschlag abgeschieden werden. Ein Versuch im Kleinen zeigte nun folgendes: Nachdem die mit Salzsäure ausgefällte Säure abfiltriert war, gab das Filtrat mit Baryumchlorid keinen Niederschlag. Wurde dagegen die alkalische Lösung zuerst mit Baryumchlorid versetzt, das abgeschiedene Baryumsalz abfiltriert und das Filtrat von neuem mit Salzsäure versetzt, so fiel jetzt eine zweite Säure aus. Es geht daraus hervor, dass die alkalische Lösung die Natronsalze zweier verschiedener Säuren enthält, die mit Salzsäure beide ausfallen, und von denen das Baryumsalz der einen schwer, das der anderen leicht löslich ist. Die ganze Menge der alkalischen Lösung wurde nun mit verdünnter Salzsäure versetzt. Die beiden Säuren fielen in hellgelben Flocken aus, die sich rasch zu einer braunroten Masse zusammenballten. Sie wurden abfiltriert und ausgewaschen. Zur besseren Orientierung seien die beiden Säuren bezeichnet mit Produkt Ia, der in Natronlauge unlösliche Rückstand mit Produkt Ib. Das heisse salzsaure Filtrat der Säuren Ia schied beim Erkalten eine weitere Menge einer Säure (c) ab, die sich beim Erwärmen wieder löste. Ein Versuch zeigte, dass es diejenige der beiden Säuren von Ia war, deren Baryumsalz in Wasser leicht löslich ist. (Die ammoniakalische Lösung gab mit $BaCl_2$ keinen Niederschlag.) Es geht daraus hervor, dass die Säure, deren Baryumsalz leicht löslich ist, in heissem Wasser ebenfalls löslich ist. Säure c wurde mit Produkt Ia vereinigt.

Die vereinigten Säuren wurden, nachdem sie in Ammoniak gelöst waren, mit Baryumchlorid im Ueberschuss versetzt und das ausgeschiedene Baryumsalz abfiltriert (Säure d). Es war ein brauner Körper von nur geringer Menge. Es wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Im Filtrat wurde die zweite Säure (Säure e) mit verdünnter Salzsäure gefällt. (Hellgelbe Flocken).

Behandlung von Säure d.

Das mit $BaCl_2$ ausgefällte Baryumsalz der Säure d wurde zwecks Ueberführung in das Natriumsalz mit Sodalösung gekocht und das entstandene lösliche Natriumsalz mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei sich die freie Säure abschied. Nachdem diese ausgewaschen und getrocknet war, war die schon ursprünglich geringe Menge so wenig geworden, dass eine weitere Untersuchung unterbleiben musste.

Behandlung von Säure e.

Da die Säure e in heissem Wasser löslich war, so krystallisierte ich dieselbe aus heissem Wasser um, wobei sie in Blättchen ausfiel. Bei einer zweiten Kristallisation fiel die Säure ganz rein in schneeweissen Blättchen aus (Schmelzpunkt 226—227 °). Der Schmelzpunkt, die Löslichkeit in heissem Wasser, die Löslichkeit der Säure in Alkohol und Aether und des Baryumsalzes in Wasser, ferner die Krystallform liessen in vorliegender Säure die Diphensäure (Schmelzpunkt 229 °) vermuten.

Analyse: I. Substanz = 0,1846 g
CO_2 = 0,4686 g
H_2O = 0,0704 g
C = 69,75 % H = 4,26 %

II. Substanz = 0,1721 g
CO_2 = 0,4375 g
H_2O = 0,0652 g
C = 69,34 % H = 4,23 %

theoretisch:
C = 69,42 % H = 4,13 %.

Mit der Analyse ist die Identität der Säure e mit Diphensäure ($HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$) erwiesen. Gleichwohl wurde die Säure zur weiteren Identifizierung in den Dimethylester übergeführt.

Die Säure wurde in absolutem Methylalkohol gelöst (über gebranntem Kalk entwässert) und in die Lösung ein trockner Strom von Chlorwasserstoff[1]) eingeleitet bis zur Sättigung. Nach der Esterifizierung wurde das Gemisch zur Vertreibung des Chlorwasserstoffes einige Zeit auf dem Wasserbade am aufsteigenden Kühler erhitzt und alsdann mit Wasser versetzt. Der Ester fiel in weissen Flocken aus, die abfiltriert, zuerst mit verdünnter Sodalösung und dann mit Wasser gut ausgewaschen wurden. Aus Methylalkohol (mit etwas Wasser verdünnt, weil der Ester in reinem Methylalkohol äusserst leicht löslich ist) umkristallisiert, wurde der Ester in schönen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 74° erhalten. Der Ester ist also identisch mit dem Diphensäuredimethylester, d. h. die bei der Oxydation des Öls S erhaltene Säure (e) war Diphensäure.

Analyse des Diphensäuredimethylesters:

($H_3C \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$)

I. Substanz = 0,1551 g
CO_2 = 0,4041 g
H_2O = 0,0738 g
C = 71,06 % H = 5,32 %

II. Substanz = 0,1565 g
CO_2 = 0,4072 g
H_2O = 0,0725 g
C = 70,97 % H = 5,28 %

theoretisch:
C = 71,11 % H = 5,18 %.

Behandlung von Produkt Ib. (Unlöslich in NaOH.)

Durch Aufkochen von Produkt Ib mit einer konzentrierten Natriumbisulfitlösung und 3—4 Tage langem Stehen mit dieser Lösung gingen reichliche Mengen Phenanthrenchinon in Lösung. Dieses wurde aus der Bisulfitlösung mittels einer Lösung

[1]) Schultz, Ann. 203 S. 98.

von Kaliumbichromat in verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Das so erhaltene gelbe Chinon wurde in Alkohol umkrystallisiert, wobei es in orangefarbenen Nadeln vom Schmelzpunkt 200° erhalten wurde.

Analyse: I. Substanz = 0,2152 g
CO_2 = 0,6379 g
H_2O = 0,0766 g
C = 80,85 % H = 3,98 %
II. Substanz = 0,1985 g
CO_2 = 0,5867 g
H_2O = 0,0701 g
C = 80,61 % H = 3,95 %
theoretisch:
C = 80,77 % H = 3,85 %.

Der in Natriumbisulfit unlösliche Rückstand wurde zum Nachweis von Diphenylenketon ($C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4$) einer Wasserdampfdestillation unterworfen (Diphenylenketon ist mit Wasserdämpfen langsam flüchtig)[1]. Nachdem bei zweistündiger Destillation nichts übergegangen war, war wohl anzunehmen, dass Diphenylenketon nicht zugegen war. Dies ist auch sehr begreiflich, denn auch bei Gegenwart von Fluorenverbindung wäre das entstandene Diphenylenketon durch die weitere Oxydation vollständig verbrannt worden.[2] Fluorenverbindungen, etwaige Fluorenhydrüre konnten also mit obiger Oxydationsmethode nicht nachgewiesen werden.

Bei der Extraktion des bei der Wasserdampfdestillation hinterbleibenden Rückstandes mit Aether ging ein zähflüssiger Körper in Lösung, der beim Erkalten erstarrte. Durch seine Widerstandsfähigkeit gegen konzentrierte Schwefelsäure erwies sich dieser Körper als Paraffin, das mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigt und in viel Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 39—42,5° hatte. (Analyse siehe später bei der Sulforierung des Öles S.)

[1] Anschütz, Ber. 11 S. 1216.

[2] Diphenylenketon wird bei der Oxydation mittels Chromsäure gänzlich verbrannt zu Kohlensäure und Wasser.

Nach Extraktion des Paraffins war der in Aether unlösliche Teil nur mehr sehr wenig und wurde nicht mehr untersucht.

Verarbeitung von Produkt II.

Produkt II war schwer löslich in Alkohol. Beim Kochen mit Eisessig ging es in Lösung. Aus dem Grunde vermutete ich im Produkt II das Anthrachinon. (Eventuell auch Chryso- und Picenchinon). Phenanthrenchinon war mittels Natriumbisulfit nicht mehr nachweisbar. Mittels der Bamberger-schen Reaktion[1]) liessen sich geringe Mengen Ortho-Diketone nachweisen; ebenso beim Kochen von Produkt II mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat, wobei ebenfalls Rotfärbung auftrat[2]). Beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge erhielt ich die Anthrachinonreaktion (Rotfärbung infolge Bildung von Oxanthranol $C_6H_4<\begin{matrix}CH\cdot OH\\ CO\end{matrix}>C_6H_4$).

Produkt II wurde nun mit Eisessig am Rückflusskühler längere Zeit gekocht und heiss filtriert (eine Spur eines in Eisessig unlöslichen Rückstandes wurde vernachlässigt). Aus der Eisessiglösung fiel auf Zusatz von Wasser ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen versuchte ich das darin enthaltene Anthrachinon durch Sublimation zu gewinnen; dabei erhielt ich es in hellgelben rhombischen Nadeln vom Schmelzpunkt 275°.

Analyse: I. Substanz = 0,1514 g
CO_2 = 0,4471 g
H_2O = 0,0525 g
C = 80,54 % H = 3,88 %
II. Substanz = 0,1421 g
CO_2 = 0,4201 g
H_2O = 0,0478 g
C = 80,63 % H = 3,76 %
theoretisch: C = 80,77 % H = 3,85 %.

[1]) Ringförmige Ortho-Diketone geben in siedend alkoholischer Lösung mit einem Tropfen Natronlauge eine Bordeauxrotfärbung. (Ann. 284 S. 65.)

[2]) Ann. 284 S. 65.

Resultat der Oxydation.

Aus dem Oxydationsprodukt des Öles S konnten folgende Körper isoliert werden: Diphensäure (identifiziert durch Überführung in den Dimethylester), Phenanthrenchinon, Anthrachinon und Paraffin (siehe dieses später). Ferner konnten geringe Mengen anderer Ortho-Diketone nachgewiesen werden, von denen jedoch keines isoliert werden konnte. Diphensäure muss man sich durch Oxydation des Phenanthrenchinons entstanden denken.[1]) Die beiden Chinone von Anthracen und Phenanthren lassen schliessen auf vorhandene Anthracen- und Phenanthrenverbindungen im Öle S. Wie Seite 43 und 44 erörtert ist, können diese keine anderen als hydrierte Verbindungen sein. Die Gegenwart von Anthracenhydrüren und Phenthrenhydrüren ist damit bewiesen.

Behandlung des Öles S mit Schwefel.

Bei obiger Oxydationsmethode wurden die Hydrüre von Anthracen und Phenanthren nachgewiesen durch direktes Wegoxydieren der additionellen Wasserstoffatome und gleichzeitiges Überführen der entstandenen rein aromatischen Kohlenwasserstoffe in die entsprechenden Chinone. Interessant schien es mir nun zu sehen, ob diese Hydrüre auf irgend eine andere Art nur bis zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen abgebaut werden können.

Wie schon erwähnt, zeichnen sich die hydrierten Kohlenwasserstoffe durch starke Neigung zur Autoxydation aus, wobei sie durch den Luftsauerstoff in die entsprechenden wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe übergeführt werden. Denselben Oxydationsprozess, nur in stärkerem Masse wie der Luftsauerstoff kann der Schwefel bewirken. v. Bojen[2]) erhielt durch Erhitzen der höchst siedenden Fraktionen des Braunkohlenteers (die in der strengsten Winterkälte kein Paraffin mehr ausschieden und die er als Hydrüre des Picens betrachtet) mit Schwefel reichliche Mengen von Picen.

[1]) Ann. 166 S. 368; Ber. 5 S, 935.

[2]) Chemikerzeitung 1889 S. 905.

Auch bei dem Kelbe'schen Verfahren[1]) der Retengewinnung aus Harzol (in welchem vermutlich Retenhydrüre vorkommen) durch Destillation mit Schwefel ist die Bildung dieses Kohlenwasserstoffes so zu erklären, dass die Wirkung des Schwefels die wasserstoffentziehende ist.

Analog diesen Dehydrierungsprozessen versuchte ich nun, die in dem Öle S vorhandenen Hydrüre durch Erhitzen mit Schwefel bis zu den entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffen abzubauen.

20 g des Öles S wurden mit 20 g Schwefelblumen zwei Stunden auf 230—240° erhitzt. Unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung trat Reaktion ein. Nach dem Erkalten war das ganze eine schwarze feste Masse geworden. Diese wurde zwecks Extraktion von gebildeten festen Kohlenwasserstoffen mit Alkohol ausgekocht. Die alkoholische Lösung hinterliess neben Paraffin und geringen Mengen Schwefel einen festen Körper. Das Ganze wurde wie früher mit Chromsäure oxydiert und das Oxydationsprodukt mit Natriumbisulfit behandelt, wobei geringe Mengen Phenanthrenchinon in Lösung gingen.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand des obigen Schmelzproduktes wurde von neuem mit Benzol extrahiert. Die benzolische Lösung hinterliess neben Schwefel wieder einen festen Körper, der ebenfalls mit Chromsäure oxydiert wurde. Mit Natronlauge und Zinkstaub ausgekocht gab das Oxydationsprodukt eine blutrote Färbung (Oxyanthranolbildung). Das Ganze wurde filtriert und die alkalische Lösung zwecks Abscheidung des Oxyanthanols mit Salzsäure versetzt. Letzteres schied sich als grüngelber Körper ab und wurde abfiltriert. Nach einem Tage hatte sich das Oxyanthranol an der Luft vollständig zu Anthrachinon oxydiert. (Mit Natronlauge trat keine Rotfärbung mehr auf.)

Da die so gewonnenen Mengen Phenanthrenchinon und Anthrachinon nur sehr geringe waren, so war bei der Schwefelschmelze der grösste Teil des Öles verkohlt. Der Schmelzprozess wurde daher, um zu starke Verkohlung zu

[1]) D R.P. 43802.

verhindern, nochmals bei 200° wiederholt. Die jetzt gewonnene Menge an festen Kohlenwasserstoffen war bedeutend grösser: Die beiden Chinone wurden gereinigt und umkristallisiert, die Schmelzpunkte waren: von Phenanthrenchinon 199°, von Anthrachinon 273°.

Analyse des Phenanthrenchinons:

I. Substanz = 0,1355 g
CO_2 = 0,4004 g
H_2O = 0,0487 g
C = 80,59 % H = 4,02 %

II. Substanz = 0,1724 g
CO_2 = 0,5109 g
H_2O = 0,0604 g
C = 80,82 % H = 3,92 %

theoretisch:
C = 80,77 % H = 3,85 %.

Analyse des Anthrachinons:

I. Substanz = 0,1418 g
CO_2 = 0,4194 g
H_2O = 0,0482 g
C = 80,74 % H = 3,80 %

II. Substanz = 0,1681 g
CO_2 = 0,4970 g
H_2O = 0,0591 g
C = 80,63 % H = 3,93 %

theoretisch:
C = 80,77 % H = 3,85 %.

Durch das Ergebnis der Schwefelschmelze geht die Gegenwart von Hydrüren im Öle S erst recht deutlich hervor. Man kann sich die Bildung von Anthracen und Phenanthren aus dem Öle S nicht anders erklären, als dass durch den Schwefel addierter Wasserstoff weggenommen wird. Verbindungen, in denen der Wasserstoff ein anderer als addierter wäre, könnten bei der Dehydrierung mittels Schwefel nicht die obigen Kohlenwasserstoffe geben.

Sulfurierung des Öles S.

Die Isolierung einheitlicher Hydroverbindungen aus dem Öle S ist eine schwierige Aufgabe. Die bekanntesten Reindarstellungsmethoden für indifferente Teerkohlenwasserstoffe, wie fraktionierte Destillation und Kristallisation, ferner Bildung von Pikrinsäuredoppelverbindungen sind für vorliegende Hydrüre unbrauchbar. Der einzige Weg zur Darstellung einheitlicher Individuen wäre die Sulfurierung des Öles, die Reindarstellung von Sulfosäuren oder sulfosauren Salzen, und Abspalten der Sulfogruppen aus denselben. Auf diesem Wege soll im folgenden ein Versuch gemacht werden, reine Hydroverbindungen aus dem Öle S darzustellen.

50 g des Öles S wurden mit 100 g rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) versetzt und 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Unter stürmischer Schwefligsäureentwicklung ging die Sulfurierung von statten. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mit viel Wasser verdünnt und zur Extraktion des (schon bei der Oxydation isolierten) Paraffins 3 mal mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterliess beim Verdampfen des Aethers ein zähflüssiges Öl, das beim Erkalten erstarrte. Durch seine Widerstandsfähigkeit gegen konzentrierte Schwefelsäure in der Hitze erwies es sich als das schon früher gefundene Paraffin. Da dieses noch sehr unrein war, wurde es nochmals mit rauchender Schwefelsäure (10% SO_3) auf ca. 200° erhitzt, wobei alle Verunreinigungen verkohlten. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch wieder mit Wasser verdünnt. Durch Extrahieren mit Aether, Waschen und Trocknen der ätherischen Lösung und Verdampfen des Athers erhielt ich jetzt das Paraffin als schwach gelbgefärbte Masse Durch Umkristallisieren aus viel Alkohol[1]) erhielt ich es fast weiß

[1]) Da das Paraffin schon bei ca. 40° schmolz, so durfte die Kristallisation erst unter dieser Temparatur beginnen, damit das Paraffin nicht in flüssigem Zustande ausfiel, weshalb eine grosse Menge Alkohol nötig war und die Lösung abgekühlt werden musste. Das Paraffin war ohnehin in Alkohol ziemlich schwer löslich (3 Teile Paraffin in ca. 100 Teilen Alkohol löslich.)

und bei einer zweiten Kristallisation in ganz weissen Blättchen. Die Mutterlauge ergab 2 weitere Kristallisationen. Das Paraffin schmolz nach wiederholter Umkristallisation zwischen 38,5 und 42,5° [1]).

Die Analyse ergab:

I.	Substanz	= 0,2393 g	II.	Substanz	= 0,1442 g
	CO_2	= 0,7467 g		CO_2	= 0,4501 g
	H_2O	= 0,3198 g		H_2O	= 0,1922 g
	C	= 85,10 %		C	= 85,13 %
	H	= 14,95 %		H	= 14,91 %
		Sa. 100,05 %			Sa. 100,04 %

Nach der Analyse und der Schmelztemperatur des Paraffins kämen für dasselbe folgende Kohlenwasserstoffe in Betracht:

Name	Formel	Schm. P.	% C.	% H.
Eicosan	$C_{20}H_{42}$	36,7°	85,11	14,89
Heneicosan	$C_{21}H_{44}$	40,4°	85,14	14,86
Docosan	$C_{22}H_{46}$	44,4°	85,17	14,83

Die Kohlenwasserstoffe mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen werden im allgemeinen in derartigen Parffingemischen nicht angenommen, sodass das vorliegende Paraffin wahrscheinlich ein Gemisch von Eicosan $C_{20}H_{42}$ und Docosan $C_{22}H_{46}$ ist.

Behandlung der Sulfosäuren.

Das oben erhaltene mit Wasser verdünnte Gemisch von Sulfosäuren und überschüssiger Schwefelsäure wurde zuerst von Aether befreit und dann mit soviel Calciumkarbonat versetzt, bis die Kohlensäureentwiklung zu Ende war. (Aus-

[1]) E. Schultze (Ber. 20 S. 410) fand im Steinkohlenteer ein bei 20° schmelzendes Paraffin, das er nicht weiter untersuchte. Vielleicht war das Paraffin das hier gefundene, das durch Verunreinigungen einen niedrigeren Schmelzpunkt hatte.

serdem noch ein geringer Ueberschuss an Ca CO_3). Der abgeschiedene Gypsschlamm mit dem überschüssigen $CaCO_3$ wurde heiß filtriert, mit heissem Wasser nachgewaschen und die Lösung der sulfosauren Salze eingeengt. Die beim Eindampfen sich noch abgeschiedene Gypsmenge wurde abfiltriert. Die Lösung der Kalksalze wurde zwecks Ueberführung in die Natriumsalze solange mit einer konzentrierten Sodalösung versetzt, bis gerade die Natriumsalze entstanden waren (bis die Lösung gerade alkalisch reagierte) sodann wurde das Calciumkarbonat abfiltriert und die Lösung der Natriumsalze eingedampft. Gegen Schluss des Eindampfens bildete sich auf der Oberfläche eine zähe Haut, dann wurde das Ganze zu einem dicken Brei und zuletzt zu einer festen, schwarzen amorphen Masse.

Zur Trennung von Mono- und Disulfosäuren wurde das Gemisch der Natriumsalze mit Alkohol ausgekocht. Der in Alkohol unlösliche Rückstand heisse Produkt I. Die heisse alkoholische Lösung schied beim Erkalten einen gelben Körper ab (Produkt II) und die kalte alkoholische Lösung hinterliess einen dritten Körper (Produkt III). Durch Behandlung des Gemisches der sulfosauren Salze mit Alkohol waren also 3 Fraktionen erhalten worden:
In Alkohol unlöslich: Produkt I
» » schwer löslich: Produkt II
» » leicht löslich: Produkt III.

In Wasser waren alle drei Produkte leicht löslich, konnten jedoch daraus nicht kristallisiert werden, sondern schieden sich immer als amorphe, zähe Massen ab. Auch war es unmöglich, die drei Produkte aus irgend einem anderen Lösungsmittel zu kristallisieren. Ebenso gelang es nicht, die Natriumsalze in andere einheitliche Metallsalze überzuführen.

Da die vorliegenden sulfosauren Salze auf keine Art kristallisiert erhalten werden konnten, versuchte ich dieselben in die Sulfochloride und weiter in die Sulfamide überzuführen, die in den meisten Fällen gut kristallisierende Verbindungen sind. Ich verwendete Produkt III, das

schönste von den drei Produkten, zu einem Versuch: 12 g wurden mit 24 g Phosphorpentachlorid auf dem Ölbade auf 130—150° erhitzt und nach dem Erkalten das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen. Es schied sich ein dunkles Öl ab, das aber bald zu einer braunen Masse erstarrte. Diese konnte ebensowenig wie die sulfosauren Salze kristallisiert erhalten werden. Deshalb versuchte ich, die Sulfochloride in die Sulfamide überzuführen. Die Sulfochloride wurden in Aether gelöst und diese ätherische Lösung allmählich zu einer erwärmten konzentrierten Ammoniakflüssigkeit gegeben, in die fortwährend Amoniakgas eingeleitet wurde. Die Methode, die in anderen Fällen schon vortreffliche Dienste bei der Darstellung von Sulfamiden geleistet hat[1]) ist bei vorliegenden Körpern unbrauchbar, da sich die Sulfochloride dabei anscheinend gar nicht verändert hatten. Ein weiterer Versuch, Sulfamide herzustellen, wurde nicht gemacht, weil durchaus keine Aussicht bestand, solche rein zu erhalten.

Aus den durch Trennung mittels Alkohol erhaltenen 3 Rohprodukten versuchte ich nun die Sulfogruppen abzuspalten um zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen zu gelangen. Die Sulfogruppen durch blosses Erhitzen abzuspalten, gelang mir nicht; ich wendete daher die gewöhnliche Methode zur Abspaltung von Sulfogruppen an, durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr.

6 g des Produktes I wurden mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr 5 Stunden lang auf 180° erhitzt. Beim Ausäthern des Bombeninhaltes und Verdampfen des Aethers blieb ein zähflüssiger Kohlenwasserstoff zurück. Von den angewandten Sulfosäuren war nur eine geringe Menge zersetzt worden. Der Versuch wurde deshalb mit einer neuen Menge des Produktes I wiederholt und zwar wurde 7 Stunden auf 200 Grad erhitzt. Beim Ausäthern

[1]) Durch das plötzliche Verdampfen des Aethers in der warmen Ammoniakflüssigkeit wird eine gleichmässige Berührung des Sulfochlorides mit dem Ammoniak bewirkt.

wurde der obige flüssige Kohlenwasserstoff erhalten. Er heisse K I, er wurde mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und destilliert.

Wie Produkt I, so wurden auch die Produkte II und III im Bombenrohr zersetzt (7 Stunden auf 200°). Die erhaltenen Kohlenwasserstoffe, die auch wieder zähflüssige Oele vorstellten, wurden wie K I gereinigt und destilliert. Sie heissen K II und K III. Der grösste Teil der Sulfosäuren war im Bombenrohr verkohlt und die Kohlenwasserstoffe K I, K II und K III wurden daher nur in geringen Mengen erhalten. Alle 3 hatten einen auffallend süsslichen Geruch.

Die so gewonnenen Kohlenwasserstoffe K I, K II und K III wurden der Reihe nach analysiert.

Analyse von K I.

I.	Substanz	= 0,1242 g	II.	Substanz	= 0,1376 g
	CO_2	= 0,4197 g		CO_2	= 0,4657 g
	H_2O	= 0.0805 g		H_2O	= 0,0881 g
	C	= 92,16 %		C	= 92,31 %
	H	= 7,25 %		H	= 7,16 %
	Sa.	99,41 %		Sa.	99,47 %

Analyse von K II:

I.	Substanz	= 0,1481 g	II.	Substanz	= 0,1226 g
	CO_2	= 0,5021 g		CO_2	= 0,4163 g
	H_2O	= 0,0933 g		H_2O	= 0,0764 g
	C	= 92,47 %		C	= 92,60 %
	H	= 7,05 %		H	= 6,97 %
	Sa.	99,52 %		Sa.	99,57 %

Analyse von K III:

I.	Substanz	= 0,1347 g	II.	Substanz	= 0,1128 g
	CO_2	= 0,4540 g		CO_2	= 0,3810 g
	H_2O	= 0,0901 g		H_2O	= 0,0748 g
	C	= 91,93 %		C	= 92,11 %
	H	= 7,48 %		H	= 7,42 %
	Sa.	99,41 %		Sa.	99,53 %

Die Analysen von K I, K II und K III ergeben für diesen Körper einen bedeutend niedrigeren Gehalt an Wasser-

stoff als ihn das Ausgangsmaterial Öl S aufweist. Dies erklärt sich dadurch, dass bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure das Öl S Wasserstoff verloren hat, indem die Schwefelsäure oxydierend auf dasselbe einwirkte, wodurch wasserstoffärmere Verbindungen entstanden [1])

Die Gründe für das Vorkommen von Hydrüren in dem untersuchten Oele seien im Folgenden zusammengestellt:

1) Siedepunkt und Schmelzpunkt liegen denen der Hydrüre sehr nahe.
2) Der hohe Wasserstoffgehalt von 8,47% lässt schliessen auf sehr wasserstoffreiche Körper.
3) Die Eigenschaft, dass das Öl keine Pikrinsäuredoppelverbindungen liefert, ist ein Beweis, dass diese wasserstoffreichen Verbindungen nur Hydroverbindungen sein können.
4) Das Verhalten bei der Oxydation. Dabei werden die in dem Öle vorhandenen Körper in rein aromatische Kohlenwasserstoffe und weiter in die Chinone übergeführt. Methylierte Verbindungen würden dabei Säuren ergeben.
5) Verhalten beim Schmelzen mit Schwefel (Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe.)
6) Die starke Neigung zur Autoxydation.
7) Bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure werden die in dem Öle S vorhandenen Körper zu wasserstoffärmeren Verbindungen oxydiert, was mit dem Verhalten mancher Hydrüre übereinstimmt.

[1]) Daher auch die heftige SO_2-Entwicklung bei der Sulfurierung des Öles S. Die Erscheinung, dass konzentrierte Schwefelsäure oxydierend auf Hydrüre einwirken kann, wurde von Graebe und Liebermann (Ann. Suppl. 7 S. 265) am Anthracendihydrür beobachtet. Letzteres wird dabei bis zum Anthracen oxydiert. Wie beim Anthracendihydrür ist diese Oxydierbarkeit durch konzentrierte Schwefelsäure auch bei anderen Hydrüren leicht möglich, woraus sich der Wasserstoffverlust beim Sulfurieren erklärt.

Untersuchung der mit Prikrinsäure abgeschiedenen festen Körper.

Die aus den Fraktionen C, D, E, F mit Pikrinsäure abgeschiedenen Mengen fester Körper Cp, Dp und EFp wurden destilliert wobei sie bei folgenden Temperaturen übergingen:

Cp = 280,—330°
Dp = 320—355°
EFp = 330—370°

In diesen Fraktionen sollen die bekannten in grösseren Mengen auftretenden festen Körper (Acenaphten, Fluoren, Phenanthren, Anthracen und Carbazol) nachgewiesen werden. Die ganz hochsiedenden Kohlenwasserstoffe sind hierin nicht mehr zu vermuten, weil diese schon ursprünglich beim Stehen der Fraktion sich abgeschieden haben.

Untersuchung von Cp (280—330°).

Cp war die Fraktion des Acenaphtens, des Fluorens und des Phenanthrens. Zum Nachweis von Acenaphten wurde Cp nochmals destilliert und die Fraktion bis 295° gesondert aufgefangen. Diese heiße Cp I und diene zum Nachweis von Acenaphten. Der über 295° siedende Teil von Cp heisse Cp II und wurde zum Nachweis von Fluoren und Penanthren benützt. Cp I wurde nochmals destilliert (275—290°). Zur Trennung von anhaftendem Phenanthren wurde diese Fraktion mit kaltem Alkohol behandelt (Acenaphten ist darin schwer löslich) wobei ein Präparat vom Schm. P. 97° erhalten wurde. Offenbar enthielt dieses noch Phenanthren- und Fluorenverunreinigungen. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich ein Präparat vom Schmelzpunkt 95° (weisse Blättchen). Mit Pikrinsäure gab es ein in orangeroten Nadeln kristallisierendes Pikrat.

Analyse:

I.			II.		
Substanz	=	0,1145 g	Substanz	=	0,1324 g
CO_2	=	0,3920 g	CO_2	=	0,4536 g
H_2O	=	0,0667 g	H_2O	=	0,0759 g
C	=	93,38 %	C	=	93,44 %
H	=	6,52 %	H	=	6,41 %
Sa.		99.90 %	Sa.		99.85 %

theoretisch:

C = 93,51 % A = 6,49 %.

Von Cp II wurden 25 g in Eisessig gelöst, und dieser Lösung während einer Zeit von 2 Stunden unter Kochen am Rückflusskühler eine Lösung von 60 g Chromsäureanhydrid in 130 g Eisessig (und etwas Wasser) zugesetzt, das Ganze noch 2 weitere Stunden am Rückflusskühler gekocht, die Hälfte des Eisessigs abdestilliert, mit Wasser versetzt und die ausgeschiedenen Oxydationsprodukte abfiltriert. Zum Nachweis von entstandenem Diphylenenketon wurde das Oxydationsprodukt einer Wasserdampfdestilation unterworfen.[1]) Es ging nach längerem Destillieren ein schwefelgelber Körper über der gereinigt und in Alkohol umkristallisiert wurde. Schmelzpunkt 85°.

Analyse:

I.			II.		
Substanz	=	0,1118 g	Substanz	=	0,1261 g
CO_2	=	0,3541 g	CO_2	=	0,4012 g
H_2O	=	0,0452 g	H_2O	=	0,0497 g
C	=	86,39 %	C	=	86,77 %
H	=	4,52 %	H	=	4,41 %

theoretisch:

C = 86,67 % H = 4,44 %

Der Schmelzpunkt und die Analyse ergibt die Identität des Körpers mit Diphenylenketon, d. h. in dem Kohlenwasserstoffgemisch Cp II war Fluoren zugegen.

Aus dem bei der Wasserdampfdestillation bleibenden Rückstand wurde wie schon früher beschrieben, mittels

[1]) Ber. 11 S. 1216.

Natriumbisulfit Phenanthrenchinon isoliert. Aus Alkohol umkristallisiert hatte es einen Schmelzpunkt 202.°

Analyse:

I. Substanz = 0,1478 g	II. Substanz = 0,1511 g
CO_2 = 0,4366 g	CO_2 = 0,4459 g
H_2O = 0,0521 g	H_2O = 0,0501 g
C = 80,57 % H = 3,94 %	C = 80,51 % H = 3,72 %

theoretisch:

C = 90,77 % H = 3,85 %

Mit dem Schmelzpunkt und der Analyse ist die Identität mit Phenanthrenchinon und somit das Vorkommen von Phenanthren in Cp II bewiesen.

Nachweis von Carbazol in Dp.

Das Carbazol wurde aus Dp nach der Methode von Graebe[1]) isoliert.

40 g des Kohlenwasserstoffgemisches wurden mit 15 g Aetzkali im Nickeltigel auf 220—240° erhitzt. Das Kalihydrat löste sich in dem geschmolzenen Körpergemisch auf, das Ganze erstarrte beim Erkalten. Aus einem Fraktionierkolben wurde die Schmelze destilliert, wobei die Kaliumverbindung des Carbazols mit dem überschüssigen Kalihydrat zurückblieb. Der Rückstand wurde mit Wasser behandelt (das Carbazolkalium wird schon mit kaltem Wasser zersetzt in Carbazol und Kaliumhydroxyd) und das Kali durch Waschen mit Wasser entfernt. Das freie Carbazol wurde mit Benzol extrahiert und aus Alkohol umkristallisiert, wobei es in glänzenden Blättchen erhalten wurde Schmelzpunkt 238—240°

Analyse:

I. Substanz = 0,1764 g	II. Substanz = 0,1594 g
CO_2 = 0,5569 g	CO_2 = 0,5050 g
H_2O = 0,0859 g	H_2O = 0,0762 g
C = 86,11 % H = 5,45 %	C = 86,41 % H = 5,35 %

theoretisch:

C = 86,23 % H = 5,39 %

[1]) Ann. 202. S. 21.

Der von dem Carbazolkalium abdestillirte Teil schien in der Hauptsache Phenanthren zu sein. Aus Alkohol umkristallisiert hatte er den Schmelzpunkt 98°.

Nachweis von Anthracen in EFp.

20 g von EFp wurden nach der schon früher beschriebenen Weise (mit Chromsäure) oxydiert und aus dem Reaktionsprodukte das Phenanthrenchinon mittels Natriumbisulfit ausgezogen. Der Rückstand wurde mit Eisessig ausgekocht und das extrahierte Antrachinon nach bekannter Weise gereinigt. Schmelzpunkt 279°.

Analyse:

I. Substanz = 0,1654 g
CO_2 = 0,4891 g
H_2O = 0,0567 g
C = 80,66 % H = 3,84 %

II. Substanz = 0,1784 g
CO_2 = 0,5291 g
H_2O = 0,0667 g
C = 80,88 % H = 4,05 %

theoretisch:
C = 80,77 % H = 3,85 %

Die aus den ursprünglichen Fraktionen beim längeren Stehen sich abgeschiedenen festen Körper a, b, c, d, e wurden nicht untersucht. Herr Kayser hat daraus Acenaphten, Fluoren, Phenanthren und Anthracen isoliert.

In dem aus der höchsten Fraktion Ausgeschiedenen (f) wurde Crysen nachgewiesen. Dieser zuletzt übergehende Anteil soll aus Crysen und Pyren bestehen. f wurde zuerst in Alkohol gewaschen.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand hatte den Schmelzpunkt 232°. Es lag demnach eine Mischung von Chrysen und Pyren (und sonstige Verunreinigung) vor. Durch wiederholtes Behandeln mit Schwefelkohlenstoff konnten diese Verunreinigungen beseitigt werden. (Crysen in CS_2 unlöslich) sodaß ein Crysen vom Schmelzpunkt 246° er-

halten wurde. Durch einen hartnäckig anhaftenden Farbstoff war es noch gelb gefärbt.

Analyse:

I. Substanz = 0,1442 g	II. Substanz = 0,1512 g
CO_2 = 0,4996 g	CO_2 = 0,5171 g
H_2O = 0,0691 g	H_2O = 0,0715 g
C = 94,49 %	C = 94,54 %
H = 5,36 %	H = 5,29 %
Sa. 99,85 %	Sa. 99,83 %

theoretisch:

C = 94,74 % H = 5,26 %

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Untersucht wurden die zwischen 160° und 275° (Vakuumtemperatur, 11 mm Druck) liegenden Fraktionen des Anthracenöls. Die öligen Bestandteile aller dieser Fraktionen destillieren in rein flüssigem Zustande (d. h. von jeglichen festen pikratbildenden Körpern befreit) ungefähr zwischen 170 und 210° (Vakuumtemperatur). Als flüssige Körper des Öls wurden Anthracenhydrüre und Phenanthrenhydrüre nachgewiesen. Isoliert konnte von diesen Hydrüren keines werden. Welche Hydrüre von Anthracen und Phenanthren in dem Öle vorkommen mögen, kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden. Unwahrscheinlich ist es, daß Perhydrüre darin vorkommen wegen der Leichtigkeit mit der das Öl S sich sulfurieren läßt (Die Perhydrüre lassen sich im allgemeinen nur schwer sulfurieren.) Aus diesem Grunde und nach dem Wasserstoffgehalt des Öls S zu schliessen, kämen in Betracht das Anthracen-di-, hexa-, deka- und dodekahydrür und das Phenanthrentetra- und oktohydrür.

Ein weiterer (flüssiger) Bestandteil ist ein zwischen 38,5° und 42,5° schmelzendes Paraffin, das als eine Mischung von Eicosan ($C_{20}H_{42}$) und Docosan ($C_{22}H_{46}$) angesehen werden muß.

Den Hauptbestandteil der festen Körper bilden Phenanthren und Anthracen. Von anderen festen Körpern wurden nachgewiesen: Acenaphten, Fluoren, Carbazol und Chrysen.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

I. Einleitung 7

II. Experimenteller Teil 22

1. Destillation 22
2. Trennung der festen von den flüssigen Körpern 26
   a) Pikratbildung 28
   b) Verarbeitung von Fraktion B 30
   c) » » » C 34
   d) » » » D 35
   e) » » » E und F . . . 37
   f) Vereinigung der 4 Öle Bo, Co, Do, und EFo zu Öl S 37
3. Untersuchung des Öles S 41
   a) Oxydation des Öles S 44
   b) Behandlung des Öles S mit Schwefel . . . 52
   c) Sulfurierung des Öles S 55
   Isolierung des Paraffins 56
   Zusammenstellung der Gründe für das Vorkommen von Hydrüren im Öle S . . . 60
4. Untersuchung der mit Pikrinsäure abgeschiedenen festen Körper . . . 61
   Chrysendarstellung 64
5. Zusammenstellung der Ergebnisse . 65